

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie**

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen  
und Mineralogen

Energetik und Verwandtschaftslehre

**Küster, Friedrich W.  
Thiel, Alfred**

**1923**

Nachträge

## Nachträge.

**Zu Seite 8** (Kapitel 6): Später hat H. LANDOLT festgestellt, daß die gefundenen Gewichtsänderungen auf lange nachwirkende Folgen der Erwärmung zurückzuführen sind. [Ztschr. f. physik. Chem. 64, 581 (1908).] Es besteht daher kein Anlaß mehr, an der Gültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen zu zweifeln.

**Zu Seite 12** (Kapitel 7): Seit einigen Jahren steht eine wesentlich verbesserte Form der Mikrowage zur Verfügung, die bei einer Tragfähigkeit von 20 Gramm eine Empfindlichkeit von 0,001 mg besitzt. Sie leistet vornehmlich bei mikrochemischen Bestimmungen hervorragende Dienste. Siehe F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse (Springer, Berlin, 1917).

**Zu Seite 27** (Kapitel 16): Um eine Verwechslung von Partialdrucken (Teildrucken) im Sinne der Ausführungen dieses Kapitels mit den „Druckanteilen“, d. h. den auf die einzelnen Gase in einem Gemisch entfallenden Bruchteilen des Gesamtdrucks, zu vermeiden, nennt man zweckmäßiger den Druck, den eine Gaskomponente für sich allein in dem gleichen Volum ausübt, den Einzeldruck und den auf dieselbe Komponente entfallenden Druckanteil den Partialdruck oder Teildruck der Komponente in dem Gemisch. Das DALTONSche Gesetz erhält dann die Fassung: In einem Gasmisch sind die Partialdrucke der einzelnen Gasarten gleich deren Einzeldrucken. Mit Rücksicht auf das Gesetz von BOYLE kann man auch sagen: Bei der Vermischung von Gasen unter gleichem und konstantem Druck und bei gleicher und konstanter Temperatur ist das Volum der Mischung gleich der Summe der Volumina der Komponenten. In dieser Fassung kommt die Sonderstellung der Gase (bei genügend idealem Verhalten) gegenüber flüssigen und festen Systemen am klarsten zum Ausdruck.

**Zu Seite 32** (Kapitel 18, Absatz 3): Vergleiche auch P. FUCHS, Ztschr. f. physik. Chem. 92, 641 (1918).

**Zu Seite 41/42** (Kapitel 24): Bei Nr. 4 ist als Modifikation die Methode von Ph. BLACKMAN [Berichte 41, 768; 881; 1588 (1908)] zu nennen. Sie unterscheidet sich von der GAY-LUSSAC-HOFMANNschen Methode nur dadurch, daß die Verdampfung nicht im Vakuum, sondern in einem geeigneten Gase (gewöhnlich Luft) ausgeführt wird.

Nach Nr. 6 ist auf Seite 42 einzufügen:

III. Gruppe: Druckbestimmung bei gegebenem Gasgewicht und gegebenem Volum.

Dieses Prinzip wird bei dem Verfahren von A. W. C. MENZIES [Ztschr. f. physik. Chem. 76, 355 (1911)] angewandt, das sich auch für sehr kleine Substanzmengen eignet.

Die Methode von R. BUNSEN erhält statt der Nr. 7 die Gruppenbezeichnung IV.

**Zu Seite 44** (Kapitel 26): Die spezifische Wärme der Gase besitzt so große Bedeutung (einerseits wegen ihres engen Zusammenhanges mit der Molekulargröße, andererseits wegen ihres Eingehens in die thermischen Formeln für Energiegrößen von Gasreaktionen), daß eine eingehendere Würdigung dieses Gegenstandes angezeigt erscheint.

Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen,  $c_p$  (bei konstantem Druck) und  $c_v$  (bei konstantem Volum), rührt, wie bereits erwähnt, von der Volumarbeit her, die in  $c_p$  steckt. Diese Volumarbeit ( $A$ ) ist leicht zu berechnen, und zwar am einfachsten für ein Mol der Gase. Ist  $M$  das Molargewicht, so heißen  $C_p = M \cdot c_p$  und  $C_v = M \cdot c_v$ , also die nicht für ein Gramm, sondern für ein Mol gültigen Wärmekapazitäten, die beiden Molarwärmen des Gases. Es gilt also

$$C_p - C_v = A = p \cdot \Delta v,$$

wenn  $\Delta v$  die unter dem konstanten Drucke  $p$  bei der Erwärmung um  $1^\circ$  eintretende Volumvergrößerung ist. Nun ist aber

$$\Delta v = \alpha \cdot v_0 = \frac{\alpha \cdot v \cdot T_0}{T},$$

wenn  $T$  die Versuchstemperatur,  $T_0$  die Temperatur des Eispunktes in absoluter Zählung,  $v$  und  $v_0$  das Gasvolum bei  $T$  bzw.  $T_0$  und  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten des Gases in der GAY-LUSSACSchen Gleichung

$$v = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 \cdot \frac{1 + \alpha t}{1} = v_0 \cdot \frac{T_0 + t}{T_0} = v_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

bedeuten.

Wir erhalten mithin

$$C_p - C_v = A = p \cdot \Delta v = \frac{p \cdot v}{T} \cdot \alpha \cdot T_0 = \frac{p \cdot v}{T} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{\alpha} = \frac{p \cdot v}{T} = R,$$

d. h. die Differenz der beiden Molarwärmen beliebiger Gase ist gleich der Gaskonstante = 1,987 cal/C<sup>o</sup>.

Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen,  $c_p - c_v$ , ist demnach  $= \frac{R}{M}$ , d. h. von Gas zu Gas verschieden.

Zur Entscheidung der Frage, ob Gasmolekeln einatomig oder mehratomig sind, und mithin zur Feststellung der Atomgewichte von Elementen, die keine Verbindungen mit anderen Elementen geben (Edelgase), ist die Messung von  $C_v$  von wesentlicher Bedeutung. Dieser Wert entspricht nämlich dem Zuwachs der kinetischen Energie der Gasmolekeln und muß verschieden groß sein, wenn die Molekeln einmal nur fortschreitende (translatorische) Bewegungen vollführen und zum andern auch intramolekulare Bewegungen, die in Rotation um eine oder mehrere Achsen und in Schwingungen der Atome um gewisse Mittellagen bestehen können.

Praktisch ausschließlich translatorische Energie enthalten einatomige Molekeln, weil die Rotation von Massenpunkten im Hinblick auf deren äußerst kleines Trägheitsmoment keine irgendwie in Betracht kommenden Energiewerte darstellen kann.

Die kinetische Energie der in einem Mol eines Gases enthaltenen  $N$  ( $= 6,06 \cdot 10^{23}$ ) Molekeln beträgt, wenn  $m$  die Molekelmasse und  $u$  die mittlere Molekelgeschwindigkeit ist,  $N \cdot \frac{m}{2} \cdot u^2$ .

Andererseits ist der Gasdruck nach der kinetischen Gastheorie

$$p = \frac{n \cdot m \cdot u^2}{3} = \frac{N}{v} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3},$$

wenn  $n$  die Zahl der Molekeln in  $1 \text{ cm}^3$  des Gases und  $v$  des Molvolum in  $\text{cm}^3$  ist.

Folglich ist

$$p \cdot v = RT = \frac{N m u^2}{3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N m u^2}{2},$$

oder es ergibt sich die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung in einem Mol Gas zu

$$E_f = \frac{N m u^2}{2} = \frac{3}{2} RT.$$

Ihr Zuwachs für je  $1^\circ$  Temperatursteigerung wird demnach sein

$$\Delta E_f = \frac{3}{2} RT \cdot \frac{1}{T} = \frac{3}{2} R.$$

Da sich die translatorische Bewegung in drei Raumkoordinaten darstellen läßt, d. h. drei räumliche Freiheitsgrade besitzt, entfällt auf jeden von diesen der Betrag

$$\frac{E_f}{3} = \frac{RT}{2}$$

an Energieinhalt und von

$$\frac{\Delta E_f}{3} = \frac{R}{2}$$

an Energiezuwachs für jeden Grad Temperaturerhöhung.

Zweiatomige Molekeln können außer der fortschreitenden Bewegung Rotationen in zwei aufeinander senkrechten Drehachsen ausführen, besitzen also noch zwei kinetische Freiheitsgrade mehr als isolierte Atome. Ihr  $C_v$  wird daher betragen

$$C_{v(2)} = C_{v(1)} + 2 \frac{R}{2} = \frac{5}{2} R.$$

Analog findet man für dreiatomige Gasmolekeln, sofern nicht etwa die drei Atome in einer Geraden liegen und somit nur zwei rotatorische Freiheitsgrade bedingen, den Wert

$$C_{v(3)} = \frac{6}{2} R$$

usw. Dabei ist angenommen, daß alle diese Molekeln „starr“ sind, d. h. relativ zueinander ruhende Atome enthalten, mithin keine intramolekulare Schwingungsenergie in sich aufspeichern können. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so tritt als weiterer Summand in dem Ausdrucke für den Inhalt an kinetischer Energie und seinen Zuwachs bei Erwärmung ein darauf bezügliches Glied auf, über dessen Größe sich nichts Allgemeines aussagen läßt, außer daß diese Schwingungsenergie und ihr Zuwachs um so ausgeprägter sein wird, je mehr das Gas zur thermischen Dissoziation neigt, und je größer die Anzahl schwingungsfähiger Atome in der Molekel ist.

Die Messung von  $C_v$  ist recht schwierig und unterliegt beträchtlichen Versuchsfehlern, weil die Wärmekapazität eines abgegrenzten Gas-

volums von nicht allzugroßen Dimensionen nur einen kleinen Bruchteil der Wärmekapazität der ganzen Versuchsapparatur darzustellen pflegt.

Wesentlich leichter ist  $C_p$  zu bestimmen (mit Hilfe von Durchströmungsmethoden); aus ihm läßt sich dann  $C_v$  als Differenz  $C_p - R$  ermitteln.

Außerdem gibt es eine Reihe von Verfahren zur Messung des Verhältnisses der beiden spezifischen (oder Molar-)Wärmen

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}.$$

Diese Verhältniszahl gestattet Schlüsse auf den Zustand der Gasmolekel, wie folgende Betrachtung zeigt. Nennen wir  $E_0$  die Energie der oszillatorischen (intramolekularen Schwingungs-)Bewegungen und  $\Delta E_0$  ihren Zuwachs für jeden Grad Temperatursteigerung, so erhalten wir die nachstehenden Werte:

	$C_v$	$C_p$	$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$
einatomig	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{5}{3} = 1,6666 \dots$
zweiatomig starr	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	$\frac{7}{5} = 1,40$
unstarr	$\frac{5}{2} R + \Delta E_{0(2)}$	$\frac{7}{2} R + \Delta E_{0(2)}$	$\frac{7R + 2\Delta E_{0(2)}}{5R + 2\Delta E_{0(2)}} < 1,40$
dreiatomig starr	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	$\frac{4}{3} = 1,3333 \dots$
unstarr	$\frac{6}{2} R + \Delta E_{0(3)}$	$\frac{8}{2} R + \Delta E_{0(3)}$	$\frac{8R + 2\Delta E_{0(3)}}{6R + 2\Delta E_{0(3)}} < 1,3333 \dots$
vielatomig starr	$\frac{n}{2} R$	$\frac{n+2}{2} R$	$\frac{n+2}{n} \approx 1$ (wenn $n$ eine große Zahl ist)
unstarr	$\frac{n}{2} R + \Delta E_{0(n)}$	$\frac{n+2}{2} R + \Delta E_{0(n)}$	$\frac{(n+2)R + 2\Delta E_{0(n)}}{nR + 2\Delta E_{0(n)}} \approx 1$ (wenn $n$ eine große Zahl ist).

Bei einatomigen Gasen muß  $C_v$  und damit auch  $\kappa$  ( $R$  ist ja an sich schon keine Temperaturfunktion) von der Temperatur unabhängig sein. Das ist in der Tat beim Argon in dem Temperaturintervall zwischen  $0^\circ$  und etwa  $2000^\circ$  festgestellt worden.

Mehratomige Gase werden bei steigender Temperatur um so mehr über dem theoretischen Werte für starre Molekeln liegende  $C_v$ -Werte und daher um so kleinere  $\kappa$ -Werte geben, je stärker sich die Zunahme der Atomschwingungen in der Molekel bemerkbar macht. So zeigen Sauerstoff und Stickstoff bei  $1200^\circ$  einen um 16% zu hohen Wert von  $C_v$ , während die Abweichung bei derselben Temperatur für Wasserstoff nur 13%, für Chlor aber bereits 39% beträgt.

Daß bei sehr tiefen Temperaturen die mehratomigen Gase in ihrem thermischen Verhalten den einatomigen ähnlich werden, ist schon an anderer Stelle erwähnt worden (siehe Seite 1434). Bei allertiefsten Temperaturen zeigen auch die einatomigen (und die in ihrem Verhalten diesen ähnlich gewordenen mehratomigen) Gase einen weiteren Abfall der Wärmekapazität, dessen Ursache noch nicht völlig ergründet ist („Entartung“ der Gase).

Zur Messung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen,  $\kappa$ , stehen mehrere Methoden zur Verfügung, von denen hier die zwei bekanntesten besprochen werden sollen.

a) Methode von J. M. CLÉMENT und CH. B. DESORMES (1819).<sup>1520</sup>

Eine abgeschlossene Gasmenge von konstantem Volum  $V$  steht unter einem gewissen Überdruck ( $p_1$ ) über den der Umgebung ( $P$ ). Durch kurzes Öffnen eines Ventils wird der Überdruck abgelassen. Hierbei kühlt sich der im Behälter verbleibende Rest des Gases um  $\Delta T$  Grade ab (infolge der Expansionsarbeit gegen die Atmosphäre). Man kann nun entweder  $-\Delta T$  unmittelbar messen oder aus dem sich bei ruhigem Stehen schließlich wieder ausbildenden geringeren Überdrucke  $p_2$  ( $p_2 < p_1$ ) berechnen. Der Gedanken-gang ist dabei der folgende.

Die ursprünglich vorhanden gewesene Gasmenge ist durch das Produkt  $(P + p_1) \cdot V$  bestimmt, die am Ende des Versuches noch vorhandene durch das Produkt  $(P + p_2) \cdot V$ .

Unter dem Drucke  $P$  würden diese beiden Gasmengen die Volumina  $V \cdot \frac{P + p_1}{P}$  bzw.  $V \cdot \frac{P + p_2}{P}$  einnehmen. Die beim Öffnen des Ventils entwichene

Menge besitzt also beim Drucke  $P$  das Volum  $\frac{V(p_1 - p_2)}{P}$ . Folglich ist die

von dem Gase geleistete Expansionsarbeit gleich  $P \cdot \frac{V(p_1 - p_2)}{P} = V \cdot (p_1 - p_2)$ .

Ihr entspricht die vom Gasreste im Gefäß abgegebene Wärmeenergie, weil das Gas die Arbeitsleistung aus sich heraus, ohne Zufluß von Wärme aus der Umgebung, also adiabatisch, vollbracht hat.

Wir setzen daher:

$$V \cdot (p_1 - p_2) = n C_v \cdot \Delta T,$$

wenn  $n$  die Anzahl von Molen Gas bedeutet, die schließlich noch im Behälter sind. Das sind aber  $\frac{(P + p_2) \cdot V}{RT}$  Mole, so daß wir finden:

$$C_v = \frac{(p_1 - p_2) \cdot RT}{(P + p_2) \cdot \Delta T}$$

$$\text{und } C_p = C_v + R = \frac{(p_1 - p_2) T + (P + p_2) \Delta T}{(P + p_2) \Delta T} \cdot R,$$

$$\text{ferner } \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(p_1 - p_2) T + (P + p_2) \Delta T}{(p_1 - p_2) \cdot T}.$$

Mißt man die Abkühlung ( $-\Delta T$ ) nicht direkt<sup>1520a</sup>, sondern bestimmt sie aus dem Druckanstiege nach der Expansion, so benutzt man folgende Beziehung:

$$\frac{T - \Delta T}{T} = \frac{P}{P + p_2},$$

$$\text{also } \frac{\Delta T}{T} = \frac{p_2}{P + p_2} \text{ oder } \Delta T = \frac{T \cdot p_2}{P + p_2}.$$

Demnach wird

$$C_v = \frac{(p_1 - p_2) \cdot RT \cdot (P + p_2)}{(P + p_2) \cdot T \cdot p_2} = \frac{p_1 - p_2}{p_2} \cdot R;$$

$$C_p = \frac{p_1}{p_2} \cdot R;$$

$$\kappa = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

<sup>1520</sup> Journ. de phys. 89, 321 (1819).

<sup>1520a</sup> Die direkte Messung liefert die zuverlässigsten Ergebnisse, erfordert aber eine sehr diffizile Versuchsanordnung. Vgl. O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 6, 136 (1887); Wied. Ann. 64, 555 (1898).

b) Methode von P. L. DULONG (1829)<sup>1521</sup> und A. KUNDT (1866).<sup>1522</sup>

Die Schallgeschwindigkeit ( $u$ ) in Gasen hängt mit dem Druck und der Dichte ( $d$ ) des Gases sowie mit  $\kappa$  durch die Gleichung zusammen

$$u = \sqrt{\frac{p}{d} \cdot \kappa}.$$

Die Schallgeschwindigkeit wird durch die Messung der Wellenlänge ( $\lambda$ ) eines Tones von bestimmter Frequenz ( $v$ ) ermittelt auf Grund der Beziehung

$$u = v \cdot \lambda.$$

Zur Messung der Wellenlänge dienen die Staubfiguren, die sich in einem mit feinem Pulver gemischten Gase bilden, wenn dieses in einer Röhre in stehende Schwingungen versetzt wird. Der Staub sammelt sich in scharfen, rippenartigen Streifen an den Stellen, an denen die Knoten (Ruhepunkte) der Schallwellen zu liegen kommen.

Bei vergleichenden Messungen mit zwei verschiedenen Gasen bei demselben Druck und mit demselben Ton ( $p$  und  $v$  konstant) benutzt man die Beziehung

$$\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \cdot \frac{d_1}{d_2},$$

so daß man bei bekanntem  $\kappa$ -Werte ( $\kappa_1$ ) des einen Gases den des andern zu

$$\kappa_2 = \kappa_1 \cdot \frac{d_2 \cdot \lambda_2^2}{d_1 \cdot \lambda_1^2}$$

findet.

**Zu Seite 55** (Kapitel 34): Neuerdings benutzt F. EISENLOHR [Berichte 53, 1746, 2053 (1920); 54, 299 (1921)] den „molekularen Brechungskoeffizienten“  $M \cdot n_D^{20}$  (Brechung der D-Linie bei 20°) als Kriterium zur Konstitutionsbestimmung.

**Zu Seite 67** (Kapitel 42): Die innere Reibung oder Viskosität von Flüssigkeiten hat eine große technische Bedeutung dadurch gewonnen, daß sie für die Wirkung von Schmiermitteln maßgebend ist. Ihre Bestimmung besitzt daher erhebliches praktisches Interesse.

Auch bei kolloidchemischen Untersuchungen bedient man sich häufig der Messung dieser Größe.

**Zu Seite 89** (Kapitel 59) unten: Die Erklärung ist jetzt gefunden; siehe den Nachtrag zu Seite 44 und das 12. Buch (Kapitel 587).

**Zu Seite 91** (Kapitel 60): Bei den Übergangerscheinungen von dem Gebiete der Flüssigkeiten zu dem der Krystalle ist zu unterscheiden zwischen den „fließenden Krystallen“ und dem eigentlichen Gegenstande der Kapitel 60 und 100, den „flüssigen Krystallen“. Letztere werden neuerdings richtiger mit dem Namen „krystallinische Flüssigkeiten“ belegt.

Die fließenden Krystalle sind Gebilde, in denen Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Richtkräften der Krystallstruktur und der Kraft der Oberflächenspannung zum Ausdrucke kommen. Die Begrenzungselemente, nämlich Kanten und Ecken, erweisen sich als mehr oder weniger stark abgerundet infolge der auf eine Verkleinerung der Gesamtoberfläche hinzielenden Wirkung der Oberflächenspannung. Dabei erweist sich die Krystall-Richtkraft in verschiedenen Richtungen verschieden stark und gestattet daher je nach der krystallographischen Richtung ein verschiedenes Maß der Abrundung. Derartige Krystalle, wie sie z. B. das Ammoniumoleat bildet,

<sup>1521</sup> Ann. chim. phys. [2] 41, 113 (1829); Pogg. Ann. 16, 438 (1829).

<sup>1522</sup> Pogg. Ann. 127, 497 (1866); 135, 337; 527 (1868).

äußern ihre beträchtliche Oberflächenspannung auch darin, daß zwei Individuen bei der gegenseitigen Berührung allmählich zu einem einzigen Individuum verschmelzen und damit ihre Gesamtoberfläche verkleinern.

Zwischen den fließenden Krystallen und den krystallinischen Flüssigkeiten kommen alle Arten von Übergängen vor. Das Wesen der krystallinen Flüssigkeiten prägt sich am deutlichsten bei solchen Stoffen aus, die äußerlich alle Merkmale der Flüssigkeiten darbieten, also z. B. in ungestörtem Zustande vollkommene Tropfenform zeigen, gleichwohl aber eine innere Orientierung besitzen, die sich durch das optische Verhalten dieser Flüssigkeiten verrät.

Die meisten dieser Flüssigkeiten sind nämlich optisch anisotrop (doppelbrechend) und zeigen daher zwischen gekreuzten Nikols Aufhellung. Bei einer bestimmten Temperatur werden sie plötzlich optisch isotrop (einfachbrechend) und gehen damit in den gewöhnlichen flüssigen Zustand über. Im anisotropen Zustande erweisen sich die krystallinen Flüssigkeiten als optisch trübe, der „Schmelzpunkt“ ist zugleich „Klärungspunkt“. Die Trübung läßt sich durch Einwirkung starker Magnetfelder vorübergehend beseitigen, beruht also augenscheinlich auf einer inneren Unordnung der Aufbauelemente. Dabei bleibt die Anisotropie erhalten.

Die Molekeln vieler krystallinisch-flüssiger Substanzen zeichnen sich durch einen kettenartigen Bau aus. Vermutlich befördert dieser die Ausbildung der inneren Orientierung.

Die Trübung soll nach einer Theorie von E. BOSE [Physik. Ztschr. 8, 513 (1907); 9, 708 (1908); 10, 32; 230 (1909); 12, 60 (1911)] durch das Vorhandensein von „Molekelschwärmen“ zustandekommen.

Von besonderem Interesse ist das Vorkommen von Polymorphie bei krystallinisch-flüssigen Stoffen (mit Umwandlungspunkten).

Trotz aller auf die Erforschung dieses Gegenstandes verwandten Mühe kann man von einer voll befriedigenden, abschließenden Theorie der krystallinen Flüssigkeiten bis jetzt noch nicht sprechen.<sup>1523</sup>

**Zu Seite 117** (Kapitel 79) ist nachzutragen, daß die HELMHOLTZsche Theorie der atomaren Struktur der Elektrizität aus dem Jahre 1881 stammt und in seinen „Vorträgen und Reden“, Band II, S. 272 (5. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1903) abgedruckt ist.

**Zu Seite 118** (Kapitel 80): Hier ist auf das 11. Buch (III. Abteilung, Radiochemie) zu verweisen.

**Zu Seite 134/135** (Kapitel 87): Die angegebenen Werte der Ionenbeweglichkeiten sind veraltet. Neuere Untersuchungen haben für 18° folgende Zahlen ergeben:

[K. = F. KOHLRAUSCH (1907/08); D. = C. DRUCKER (1907/08)].

	K.	D.		K.	D.
H·	315	313	$\frac{1}{2}$ Mg··	45	—
Li·	33,4	32,4	$\frac{1}{2}$ Ca··	51	50,5
Na·	43,5	42,7	$\frac{1}{2}$ Sr··	51	—
K·	64,6	64,6	$\frac{1}{2}$ Ba··	55	52,5
NH <sub>4</sub> ·	64	—	$\frac{1}{2}$ Ra··	58	—
Rb·	67,5	—	$\frac{1}{2}$ Zn··	46	41,8
Cs·	68	—	$\frac{1}{2}$ Cd··	46	42,3
Ag·	54,3	54,0	$\frac{1}{2}$ Cu··	46	—
Tl·	66,0	—	$\frac{1}{2}$ Pb··	61	—

<sup>1523</sup> Vgl. hierzu D. VORLÄNDER, Ztschr. f. physik. Chem. 93, 516 (1919).

	K.	D.		K.	D.
OH'	174	—	ClO <sub>4</sub> '	64	—
F'	46,6	—	JO <sub>4</sub> '	48	—
Cl'	65,5	65,2	CNS'	56,6	—
Br'	67,0	66,3	CHO <sub>2</sub> '	47	—
J'	66,5	—	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> '	35	—
NO <sub>3</sub> '	61,7	62,3	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> ''	68	66,7
ClO <sub>3</sub> '	55,0	—	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub> ''	ca. 74	—
BrO <sub>3</sub> '	46	—	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ''	63	—
JO <sub>3</sub> '	33,9	—	$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub> ''	72	—

Die Temperaturabhängigkeit ist bei den einzelnen Ionen etwas verschieden. Sie wird beim Natriumion z. B. durch die Formel

$$l_{\infty \text{Na}} (= u) = 43,5 [1 + 0,0244 (t-18)] ,$$

beim Wasserstoffion durch die Formel

$$l_{\infty \text{H}} (= u) = 315 [1 + 0,0154 (t-18)]$$

ausgedrückt [nach F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. Elektrochem. 14, 129 (1908)]. Bezüglich Seite 133, Fußnote 135 sei auf Seite 1163 und 1326 verwiesen.

**Zu Seite 134** (Kapitel 87): Die Ionenbeweglichkeiten in Leitfähigkeitsmaß ( $u$  und  $v$  bzw.  $l_A$  und  $l_K$ ) hängen in sehr einfacher Weise mit den linearen Ionengeschwindigkeiten ( $U$  und  $V$ ) in cm/sec für ein Spannungsfälle von 1 Volt/1 cm zusammen.

Wir denken uns einen prismatischen Trog, in dem zwei in 1 cm Abstand befindliche gegenüberstehende Wandflächen als Elektroden ausgebildet sind; die Breite des Troges sei beliebig, die Höhe unbegrenzt, so daß wir ein Mol Elektrolyt in beliebiger Verdünnung bis  $v = \infty$  darin unterbringen können.

Wir denken uns nun ein Mol Elektrolyt in der Verdünnung  $v$  ccm eingefüllt. Das molare Leitvermögen sei  $\Lambda_v$ . Es gehen mithin bei 1 Volt wirksamer Badspannung  $1 \cdot \Lambda_v$  Ampere oder in der Sekunde  $\Lambda_v$  Coulombs durch den Trog.

Wäre die lineare Ionengeschwindigkeit so groß, daß  $U + V = 1$  cm/sec betrüge, dann kämen sämtliche in der Lösung befindlichen Ionen in 1 Sekunde einmal zum Ladungsaustausch mit einer der beiden 1 cm von einander entfernten Elektrodenflächen. Es würden dann also  $\gamma \cdot 96500$  Coulombs in 1 Sekunde übertragen, wenn  $\gamma$  den Spaltungsgrad des Elektrolyten bedeutet. Sind die linearen Geschwindigkeiten kleiner, dann ist der zum Ladungsaustausch kommende Bruchteil der vorhandenen Ionen ebenfalls entsprechend kleiner, und die Stromstärke wird allgemein  $(U + V) \cdot \gamma \cdot 96500$  betragen.

Es ergibt sich mithin die Beziehung

$$(U + V) \cdot \gamma \cdot 96500 = \Lambda_v = \gamma \cdot \Lambda_{\infty} = \gamma (u + v) \text{ bei } v = \infty$$

oder

$$U + V = \frac{u + v}{96500} ,$$

d. h.

$$U = \frac{u}{96500} ; V = \frac{v}{96500} ,$$

wenn  $u$  und  $v$  die Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung bedeuten (für die auch die Bezeichnungen  $l_{\infty K}$  und  $l_{\infty A}$  gebräuchlich sind).

Die absoluten (linearen) Ionengeschwindigkeiten lassen sich namentlich bei farbigen Ionen recht gut beobachten und messen.<sup>1524</sup>

<sup>1524</sup> O. LODGE (1886); W. C. D. WHETHAM, Ztschr. f. physik. Chem. 11, 220 (1893); W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. 3, 308 (1897); O. MASSON, Ztschr. f. phys. Chem. 29, 501 (1899);

**Zu Seite 176** (Kapitel 117): Die nach Potenzen von  $v$  geordnete Gleichung von VAN DER WAALS (S. 175 unten) gestattet eine Verknüpfung der darin vorkommenden Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $R$  mit den kritischen Daten ( $\pi_0$ ,  $\varphi_0$  und  $\vartheta_0$  = kritischem Druck, kritischem Volum und kritischer Temperatur).

Wenn nämlich, wie das im kritischen Punkte der Fall ist, die drei reellen Wurzeln ( $v$ ) dieser Gleichung

$$v^3 - Av^2 + Bv - C = 0$$

identisch werden, gilt die allgemeine Beziehung

$$A = 3v; B = 3v^2; C = v^3,$$

in unserem Falle, in dem  $v_1 = v_2 = v_3 = \varphi_0$ ,  $p = \pi_0$  und  $T = \vartheta_0$  ist, also

$$b + \frac{R\vartheta_0}{\pi_0} = 3\varphi_0; \frac{a}{\pi_0} = 3\varphi_0^2; \frac{ab}{\pi_0} = \varphi_0^3.$$

Wir erhalten dann

$$a = 3\pi_0 \cdot \varphi_0^2; b = \frac{\varphi_0^3}{3\varphi_0^2} = \frac{\varphi_0}{3}; R = \frac{(3\varphi_0 - b) \cdot \pi_0}{\vartheta_0} = \frac{8\varphi_0 \cdot \pi_0}{3\vartheta_0}.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung von VAN DER WAALS ein, so ergibt sich

$$\left(p + \frac{3\pi_0\varphi_0^2}{v^2}\right) \cdot \left(v - \frac{\varphi_0}{3}\right) = \frac{8\varphi_0 \cdot \pi_0}{3\vartheta_0} \cdot T$$

oder nach Division beider Seiten durch  $\frac{\varphi_0 \cdot \pi_0}{3}$

$$\left(\frac{3p}{\varphi_0 \cdot \pi_0} + \frac{9\varphi_0}{v^2}\right) \cdot \frac{3v - \varphi_0}{3} = \frac{8T}{\vartheta_0};$$

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^2}{v^2}\right) \cdot \frac{3}{\varphi_0} \cdot \frac{3v - \varphi_0}{3} = \frac{8T}{\vartheta_0};$$

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^2}{v^2}\right) \cdot (3v - 1) = \frac{8T}{\vartheta_0}.$$

Führt man jetzt für die Quotienten  $\frac{p}{\pi_0}$ ,  $\frac{v}{\varphi_0}$  und  $\frac{T}{\vartheta_0}$ , d. h. für die Verhältnisse der Versuchsdaten zu den kritischen Daten, die Bezeichnungen  $\pi$ ,  $\varphi$  und  $\vartheta$  ein, so resultiert die Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \cdot (3\varphi - 1) = 8\vartheta,$$

in der keinerlei individuelle Konstanten mehr vorkommen.

Diese Gleichung, die „reduzierte Zustandsgleichung“, gibt das Verhalten aller Stoffe im gasförmigen wie im flüssigen Zustande wieder.  $\pi$ ,  $\varphi$  und  $\vartheta$  heißen die reduzierten Zustandsgrößen.

Wenn sich verschiedene Stoffe unter Versuchsbedingungen befinden, bei denen  $\pi$ ,  $\varphi$  und  $\vartheta$  die gleichen Werte haben, spricht man von übereinstimmenden Zuständen dieser Stoffe.

Ein Beispiel möge die praktische Verwendbarkeit der Theorie der übereinstimmenden Zustände erläutern.

Es soll der Siedepunkt des Äthers unter Atmosphärendruck aus dem Verhalten des Schwefeldioxyds berechnet werden.

R. ABEGG und B. D. STEELE, Ztschr. f. Elektrochem. 7, 618 (1901); B. D. STEELE, Ztschr. f. physik. Chem. 40, 689 (1902); R. ABEGG und W. GAUS, ebenda S. 737; R. B. DENISON, ebenda 44, 575 (1903); R. B. DENISON und B. D. STEELE, ebenda 57, 110 (1907); G. N. LEWIS, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 862 (1910).

Der kritische Druck des Äthers beträgt 36 Atmosphären, seine kritische Temperatur (in absoluter Zählung)  $194 + 273 = 467^\circ$ . Mithin ist beim Siedepunkte  $\pi = \frac{1}{36}$ ;  $\vartheta = \frac{T}{467}$ .

Schwefeldioxyd hat einen kritischen Druck von 78 Atmosphären und eine kritische Temperatur von  $157 + 273 = 430^\circ$ .

Unter einem Drucke, der  $\pi = \frac{1}{36}$  entspricht, also unter  $\frac{78}{36} = 2,17$  Atmosphären, siedet  $\text{SO}_2$  bei  $8^\circ$ ; es ist dann also  $\vartheta = \frac{8 + 273}{430} = \frac{281}{430} = 0,653$ . Wir finden also für Äther

$$\vartheta = \frac{T}{467} = 0,653 \text{ und } T = 467 \cdot 0,653 = 305,2^\circ \text{ abs.} = 32,2^\circ \text{ C} ,$$

während der Versuch  $34,6^\circ \text{ C}$  ergibt. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der nicht allzugroßen Genauigkeit, mit der die kritischen Daten bekannt sind, befriedigend.

In ähnlicher Weise kann man spezifische Volumina berechnen. Die Ergebnisse solcher Rechnungen und die Betrachtung sonstiger Folgerungen aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände lehren aber, daß die Gleichung von VAN DER WAALS das Verhalten der Gase und Flüssigkeiten doch nur mit einer gewissen Annäherung, nicht völlig genau, wiedergibt. Insbesondere ist die Größe  $a$  dieser Gleichung nicht konstant, sondern eine Temperaturfunktion (sie nimmt bei steigender Temperatur ab). Es sind daher andere Gleichungen aufgestellt worden, die sich dem tatsächlichen Verhalten der Stoffe besser anpassen. Da es sich aber nur um empirische, einer exakten theoretischen Begründung entbehrende Beziehungen handelt, so mögen hier nur die Endergebnisse mitgeteilt werden.

Nach D. BERTHELOT<sup>1525</sup> gilt, wenn  $n$  die Anzahl der Mole ( $= \frac{p \cdot v}{RT[\dots]}$ ) ist,

$$\begin{aligned} p \cdot v &= n RT \cdot \left[ 1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{T} \left( 1 - 6 \frac{\vartheta_0^2}{T^2} \right) \right] \\ &= n RT \cdot \left[ 1 + \frac{9 \pi}{128 \vartheta} \left( 1 - \frac{6}{\vartheta^2} \right) \right] , \end{aligned}$$

wenn mit  $\pi = \frac{p}{\pi_0}$  usw. wieder die reduzierten Zustandsgrößen bezeichnet werden. Andererseits gelangt A. WOHL<sup>1526</sup> zu der Beziehung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v-b)v} + \frac{c}{T^2 v^3} ,$$

in der  $a$ ,  $b$  und  $c$  Stoffkonstanten sind, die in der reduzierten Form der Gleichung

$$\pi = \frac{15 \vartheta}{4 \left( \varphi - \frac{1}{4 + \epsilon \pi} \right)} - \frac{6}{\vartheta \cdot \varphi \cdot \left( \varphi - \frac{1}{4 + \epsilon \pi} \right)} + \frac{4}{\vartheta^2 \cdot \varphi^3}$$

nicht mehr vorkommen. Statt dessen tritt nunmehr eine Größe  $\epsilon$  auf, welche die Druckabhängigkeit von  $b$  berücksichtigt. Sie besitzt aber nur kleine Zahlenwerte, z. B. beim Kohlendioxyd den Wert 0,19, beim Wasserstoff den Wert 0,5, und kommt daher erst bei sehr hohen Drucken in Betracht.

**Zu Seite 182** (Kapitel 121, letzter Absatz): Es ist hier auf die Tafel II und den dazu gehörigen Text (Seite 746) zu verweisen.

<sup>1525</sup> Sur les thermomètres à gaz (Gauthier-Villars, Paris, 1903).

<sup>1526</sup> Ztschr. f. physik. Chem. 84, 1 (1914).

**Zu Seite 185** (Kapitel 123, Schluß): Die gleichen Verhältnisse bedingen die Entstehung von „Kohlensäureschnee“ beim Austritt von flüssigem Kohlendioxyd aus den bekannten „Kohlensäureflaschen“.

**Zu Seite 201** (Kapitel 139, Fußnote 197): Die hier erwähnte Photographie ist verloren gegangen. Es wird auf Seite 745 verwiesen.

**Zu Seite 207** (Kapitel 143): Um unterkühlte Schmelzen zum Krystallisieren zu bringen, bedient man sich zweckmäßig des TAMMANNschen Kunstgriffes.<sup>1527</sup> Dieser besteht in der Erzeugung eines Temperaturgefälles innerhalb der Schmelze, worauf an der Stelle, die dem Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit entspricht, die Krystallisation beginnt.

**Zu Seite 244** (Kapitel 172): Seinen quantitativen Ausdruck findet das Diffusionsvermögen gelöster Stoffe in dem Diffusionskoeffizienten  $D$ . Dieser ist folgendermaßen definiert. Die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt von  $1 \text{ cm}^2$  längs der Achse eines Diffusionszylinders hindurchtretende Menge gelösten Stoffes ist proportional dem Konzentrationsgefälle  $\left(\frac{\text{Konzentrationsdifferenz}}{\text{Länge}}\right)$ , d. h. der Konzentrationsabnahme auf  $1 \text{ cm}$  Länge des Zylinders. Streng genommen muß man dafür den für die unendlich dünne Schicht  $dx$  der Durchtrittsfläche geltenden Quotienten  $\frac{dc}{dx}$  ( $c = \text{Konzentration}$ ) verwenden. Der Proportionalitätsfaktor ist eben der Diffusionskoeffizient.

Es gilt demnach die Beziehung

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot \frac{dc}{dx} ,$$

wobei wir  $m$  wie  $c$  in den gleichen Einheiten, also entweder in Gramm oder in Molen bzw. in  $\text{Gramm/cm}^3$  oder in  $\text{Mol/cm}^3$ , auszudrücken haben. Als Zeiteinheit wird gewöhnlich der Tag (= 86400 Sekunden) benutzt. (Vgl. auch Seite 1192.)

Die Größe  $D$  hängt mit dem Teilchenradius ( $\rho$ ) und der inneren Reibung des Lösungsmittels ( $\eta$ ) nach der Gleichung

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta \rho}$$

zusammen [vgl. A. EINSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. 14, 235 (1908)]. Hierbei gilt als Zeiteinheit die Sekunde.

**Zu Seite 252** (Kapitel 177): Die im Kapitel 173 (Seite 244) dargelegte Wesensgleichheit von osmotischem Druck und Gasdruck führt bei flüssigen Lösungen zu einer begrifflichen Schwierigkeit. Die Osmose besteht bekanntlich darin, daß von der Seite des reinen Lösungsmittels oder der verdünnteren Lösung (von außen) durch die halbdurchlässige Wand hindurch Lösungsmittel in die Lösung bzw. die konzentriertere Lösung (nach innen) eindringt. Es ist schwer vorstellbar, wie dieses Phänomen durch von innen nach außen gerichteten Druckkräfte hervorgerufen werden soll. Erklärungsversuche in diesem Sinne sind gemacht worden, ohne jedoch voll befriedigen zu können.

Wesentlich einfacher erscheint die Sachlage, wenn man die Flüssigkeitsbewegung als Folge eines nach innen gerichteten osmotischen Zuges auffaßt. Die treibende Kraft ist dabei die Dampfdruckdifferenz zwischen innen und außen, und das osmotische Gleichgewicht, wie es bei der end-

<sup>1527</sup> G. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. 87, 248 (1914).

gültigen Einstellung des im Inneren der Zelle entstehenden Überdrucks (des osmotischen Druckes) erzielt wird, entspricht einem allseitigen Dampfdruckgleichgewichte. An der Membran herrscht Gleichgewicht, wenn der ursprünglich kleinere Dampfdruck der innen befindlichen Lösung durch osmotische Pressung (siehe Seite 261) bis auf den Wert des Dampfdruckes, wie er auf die Außenseite der Membran herrscht, erhöht worden ist.

Andrerseits herrscht Dampfdruckgleichgewicht, wenn die Säule der Lösung im Sinne der Ausführungen des Kapitels 177 so hoch gestiegen ist, daß an ihrem oberen Ende der Dampfdruck der Lösung gleich ist dem Dampfdrucke des Lösungsmittels (oder der verdünnteren Lösung), vermindert um den Druck der Dampfsäule von der Höhe  $h$ . An beiden Stellen ist also der Dampfdruck das Entscheidende, und so kann man die Osmose durch die Membran zweckmäßig als eine Sonderform der „isothermen Destillation“ auffassen.

Es läßt sich leicht beweisen, daß der im Innern entstehende Überdruck (also der osmotische Druck) dann gerade so groß sein muß, wie der Druck, den der gelöste Stoff als Dampf ausüben würde, wenn er bei der gleichen Temperatur für sich allein dasselbe Volum ausfüllte.

Wir denken uns zu diesem Zwecke eine Versuchsanordnung nach Art der in Figur 58 dargestellten, nur daß die Röhre (wir brauchen nur eine Röhre) sich in umgekehrter Stellung befindet, also mit der Membran nach unten, und daß sie mit der Lösung gefüllt ist, während das reine Lösungsmittel wieder, wie in Figur 58, außen ist. Dann tritt bei der Osmose Lösungsmittel nach innen durch und bringt die Flüssigkeitssäule in der Röhre zum Steigen<sup>1527a</sup>, bis ihre Höhe dem osmotischen Drucke der Lösung entspricht. Bedeutet  $P$  den osmotischen Druck,  $h$  die Säulenhöhe und  $d$  die Dichte der Lösung, so ist, wenn das Steigen beendet, also Gleichgewicht eingetreten ist,

$$P = \frac{h \cdot d}{1033} \text{ Atmosphären.}$$

Ferner gilt, wenn  $p$  der Dampfdruck der Lösung,  $p_0$  derjenige des Lösungsmittels und  $p_h$  der Druck der Dampfsäule von der Höhe  $h$  ist,

$$p = p_0 - p_h .$$

Nennen wir die Dichte des Lösungsmitteldampfes in der Glocke  $\delta$ , so ist

$$p_h = \frac{h \cdot \delta}{1033} \text{ Atmosphären.}$$

Die Dampfdichte ist aber, wenn  $M$  das Molekulargewicht des Lösungsmittels und  $v$  das Molvolum des Dampfes bei der Versuchstemperatur (in Litern) ist

$$\delta = \frac{M}{1000 v} = \frac{M \cdot p_0}{1000 RT} \left( \text{denn } v = \frac{RT}{p_0} \right) .$$

Setzen wir nun noch  $h = \frac{1033 P}{d}$ , so ergibt sich

$$p_h = \frac{P}{d} \cdot \frac{M \cdot p_0}{1000 RT}$$

und  $p = p_0 - p_h = p_0 \left( 1 - \frac{M \cdot P}{1000 d \cdot RT} \right) .$

<sup>1527a</sup> Um dabei eine merkliche Verdünnung der Lösung zu vermeiden, denken wir uns ein sehr dünnes Steigrohr aufgesetzt.

Nun ist aber nach **RAOULT** (Seite 249)

$$p = p_0 \cdot \frac{N}{N+n} ;$$

daher muß sein

$$1 - \frac{MP}{1000 d \cdot RT} = \frac{N}{N+n}$$

und weiterhin

$$\frac{MP}{1000 d \cdot RT} = 1 - \frac{N}{N+n} = \frac{n}{N+n} ;$$

$$\frac{P \cdot (N+n) \cdot M}{1000 \cdot d} = n RT .$$

Bei genügend verdünnten Lösungen kann man  $n$  neben  $N$  ohne merklichen Fehler vernachlässigen und ebenso  $d$  gleich der Dichte des reinen Lösungsmittels ( $d_0$ ) setzen, auch von der andernfalls notwendigen Rücksicht auf die Abnahme der Dampfdichte mit zunehmender Höhe (hypsometrische Beziehung) absehen.

Daraus ergibt sich die vereinfachte Gleichung

$$\frac{P \cdot N \cdot M}{1000 d_0} = n RT ,$$

in der  $\frac{N \cdot M}{1000 d_0}$  das Volum der verdünnten Lösung ( $V$ ) darstellt, somit endlich

$$P \cdot V = n RT$$

als Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem Volum, in dem  $n$  Mole Gelöstes enthalten sind, also genau die von **VAN'T HOFF** aufgestellte Gesetzmäßigkeit.

**Zu Seite 253** (Kapitel 178): Eine zweckmäßige Ausführungsform des Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung gibt **A. W. C. MENZIES** an [Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1615 (1910)]. Eine für die Mikroanalyse geeignete Methode rührt von **G. BARGER** her [Berichte 37, 1754 (1904)]. Vgl. auch **K. RAST** [Berichte 54, 1979 (1921)].

**Zu Seite 261** (Kapitel 181): Ein Verfahren zur ebullioskopischen Präzisionsbestimmung mit einfachen Mitteln stammt von **A. W. C. MENZIES** und **S. L. WRIGHT** [Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2309; 2314 (1921)]. Eine Ausführungsform für die Mikroanalyse siehe bei **F. PREGL**, Die quantitative organische Mikroanalyse (Springer, Berlin, 1917).

**Zu Seite 276** (Kapitel 189): Ein Lösungsmittel mit außergewöhnlich hoher Konstante, nämlich  $K = 40000$ , ist Campher. Dieser eignet sich daher zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen in der Ausführungsform einer einfachen Schmelzpunktsbestimmung [**K. RAST**, Berichte 55, 1051 (1922)]. Dieses Verfahren ist auch für mikroanalytische Zwecke brauchbar und kann in manchen Fällen die Mikromethode von **C. DRUCKER** und **E. SCHREINER** [Biolog. Centr. 33, 99 (1913)] ersetzen.

**Zu den Seiten 286 bis 299** (Kapitel 194 bis 199):

Die „Kolloidchemie“, wie man die Lehre von den Kolloiden in chemischer, physikochemischer und physikalischer Hinsicht nennt, hat im Laufe der letzten Jahrzehnte gewaltige Fortschritte gemacht. Schon äußerlich ist das zu erkennen an der Entstehung einer sehr ausgedehnten Sonderliteratur über dieses Gebiet<sup>1528</sup>; aber auch nach innen hat die Wissenschaft

<sup>1528</sup> Von Einzelwerken, die dieses Gebiet behandeln, sind in erster Linie zu nennen: **H. FREUNDLICH**, Kapillarchemie, 2. Aufl. (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1922); **R. ZSIGMONDY**,

von den Kolloiden eine wesentliche Abrundung, Festigung und Vertiefung ihrer Erkenntnisse erfahren. Ihre Bedeutung ist nicht auf die zunächst beteiligten Wissenschaften, Chemie und Physik, beschränkt geblieben, sondern erstreckt sich auch auf verschiedene Nachbargebiete, von denen die Mineralogie und Geologie, die biologischen Wissenschaften, ferner besonders auch die Medizin zu nennen sind. Hierzu kommen zahlreiche technische Anwendungen kolloidchemischer Erkenntnisse und Erfahrungen. Man darf also behaupten, daß die Kolloidchemie zu einem der wichtigsten Sondergebiete der physikalischen Chemie herangewachsen ist.

Im Hinblick auf die reichhaltige, für tieferes Eindringen in den Gegenstand unentbehrliche Sonderliteratur erscheint es geboten, sich an dieser Stelle auf eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen zu beschränken.

### 1. Begriff und Abgrenzung.

Die „Kolloide“ wurden ursprünglich als gegensätzlich zu den „Krystalloiden“ aufgefaßt. Einen solchen Gegensatz kennt man heute nicht mehr, sieht das Wesen der Kolloide im allgemeinen überhaupt nicht in stofflichen Besonderheiten, sondern in solchen des Zustandes. Irgendein Stoff entfaltet immer dann typische Kolloideigenschaften, wenn er in irgendeinem zusammenhängenden Medium in Teilchen einer bestimmten Größenklasse zerlegt (dispertiert) enthalten ist. Er bildet dann die „disperse“, das Medium (Dispersionsmittel) die „geschlossene“ Phase. Die Teilchengröße oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Teilchenzahl auf eine bestimmte Mengeneinheit der dispersen Phase, der „Dispersitätsgrad“, ist dafür entscheidend, ob ein System als Kolloid zu gelten hat. Nach der Seite steigender Teilchengröße (fallenden Dispersitätsgrades) schließt sich an das Gebiet der Kolloide dasjenige der gröberen Zerteilungen (Suspension, Emulsion, Rauch, Nebel, Schaum usw., je nach der Formart der dispersen und der geschlossenen Phase) an, auf der anderen Seite das Gebiet der „molekular-dispersen“ Systeme oder echten Lösungen. Auf beiden Seiten sind keine scharfen Grenzen, sondern stetige Übergänge vorhanden, so daß jede Abgrenzung mit einer gewissen Willkür verbunden ist. Es entspricht der Übereinkunft, als Kolloide solche Systeme anzusprechen, bei denen der Teilchendurchmesser der dispersen Komponente zwischen 1 und 100  $\mu$  liegt. Die obere Grenze des so abgeteilten Gebietes fällt dann ungefähr mit der unteren Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit zusammen, während die untere Grenze von der Molekelgröße hochmolekularer Stoffe noch überschritten wird. Es kann somit in derartigen Fällen die disperse Phase tatsächlich molekulardispers sein und doch ihrem physikalischen Verhalten nach in das Kolloidgebiet fallen.

---

Kolloidchemie, 3. Aufl. (Spamer, Leipzig, 1920); Wo. OSTWALD, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Hälfte, 7. Aufl. (Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1922); THE SVEDBERG, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, 3. Aufl. (Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1922); V. KOHLSCHÜTTER, Die Erscheinungsformen der Materie (Teubner, Leipzig u. Berlin, 1917); V. PÖSCHL, Einführung in die Kolloidchemie, 5. Aufl. (1919); Wo. OSTWALD, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 7./8. Aufl. (1922); Wo. OSTWALD, Kleines kolloidchemisches Praktikum, 3. Aufl. (1922), sämtlich bei Steinkopff, Dresden u. Leipzig. In demselben Verlage erscheint auch seit 1906 eine besondere Zeitschrift, die „Kolloidzeitschrift“, nebst einer Ergänzung: „Kolloidchemische Beihefte“ (seit 1909).

## 2. Zustandseigenschaften der Kolloide.

## a) Mechanische Eigenschaften.

## α) Eigenschaften, die auf der Teilchengröße beruhen.

Die Porenweite gewöhnlicher Filtermaterialien schwankt zwischen etwa  $5\ \mu$  (sehr durchlässiges Filtrierpapier; SCHLEICHER und SCHÜLL Nr. 597 hat etwa  $2,9\ \mu$ , Nr. 602 hart etwa  $2,2\ \mu$ , Nr. 2 extra hart etwa  $1,5\ \mu$  Porenweite) und etwa  $0,15\ \mu$  (beste Filterkerzen, Bakterienfilter). Mithin gehen Kolloide durch alle solchen Filtermassen noch durch, während gröbere Dispersionen davon zurückgehalten werden können.

Wesentlich feinporigere Filtermassen erhält man durch Erzeugung von Häutchen aus geeignetem Material (z. B. Kollodium). Diese besitzen je nach der Art der Herstellung größere oder geringe Durchlässigkeit, die sich so abstufen läßt, daß Kolloide einer bestimmten Minimal-Teilchengröße noch zurückgehalten werden, solche mit niedriger Teilchengröße dagegen durchgehen (Ultrafilter, besonders vollkommen in Gestalt der Membranfilter von DE HAËN-Seelze bei Hannover). Auf diesem Wege läßt sich eine fraktionierte Kolloidfiltration (Kolloidtrennung) durchführen.

Auf demselben Prinzip beruht die Trennung der Kolloide von „Krystalloiden“, d. h. molekulardispersen Stoffen, durch Dialyse.

## β) Eigenschaften, die auf der Eigenbewegung beruhen.

Alle Körper, deren Durchmesser unterhalb von etwa  $200\ \mu\mu$  liegt, zeigen erkennbar dauernde, unregelmäßig hin- und herfahrende Eigenbewegung (Brownsche Bewegung<sup>1529</sup>). Die mittlere Geschwindigkeit nimmt mit sinkender Teilchengröße zu und ist daher bei den Kolloiden wesentlich größer als bei den gröberen Dispersionen. Als Ursache dieser Erscheinung ist die allgemeine Wärmebewegung erkannt worden, und es bildet demnach die Brownsche Bewegung ein sinnfälliges Beispiel der Molekularbewegung, wie sie die kinetische Gastheorie annimmt, und zwar verlangsam und darum der Beobachtung zugänglich gemacht durch die außerordentliche Größe der Teilchenmasse. Die in Brownscher Bewegung befindlichen Teilchen verhalten sich also kinetisch wie Riesenmolekeln; ihre Geschwindigkeit entspricht der durch die Reibung im Dispersionsmittel beeinflussten Molekularbewegung (A. EINSTEIN<sup>1530</sup>). Die Brownsche Bewegung wird daher mit Recht als Beweis für die reelle Existenz der Molekeln und der thermischen Molekularbewegung gewertet.

Mit der Molekularbewegung und der Reibung bewegter Körper im Medium, in dem sich die Bewegung vollzieht, hängt der Diffusionskoeffizient gesetzmäßig zusammen. Dieser ist daher bei den Kolloiden entsprechend klein. Die Unfähigkeit zur Diffusion gilt geradezu als Kennzeichen des Kolloidzustandes.

Die Molekularbewegung hindert ferner die Entmischung von Systemen, die aus einem Dispersionsmittel und einem dispergierten Stoff von abweichender Dichte bestehen. Daher bewirkt die Schwere keine nachweisbaren Konzentrationsunterschiede der Höhe nach in echten Lösungen<sup>1531</sup>,

<sup>1529</sup> R. BROWN, Phil. Mag. [1] 4, 101 (1828); 6, 161 (1829); 8, 41 (1830); Pogg. Ann. 14, 29 (1828).

<sup>1530</sup> Ann. d. Phys. [4] 17, 549 (1905); Ztschr. f. Elektrochem. 14, 235 (1908).

<sup>1531</sup> Dies gilt nur für geringe Höhen. Bei genügend hohen Säulen erfolgt stets, auch bei Gasen, einerseits eine Konzentrationszunahme von oben nach unten und andererseits eine partielle Scheidung der Bestandteile einer ursprünglich homogenen Mischung nach ihrer Dichte. Ein anschauliches Beispiel für diese Erscheinung bildet die Atmosphäre der Erde.

während größere Dispersionen sich allmählich entmischen (z. B. Sedimentation von Suspensionen). Die untere Teilchengröße für absetzende Dispersionen fällt ungefähr mit der oberen Teilchengröße der Brownschen Bewegung zusammen. Kolloide sedimentieren daher unter der einfachen Wirkung der Schwere praktisch nicht. Dagegen läßt sich durch Anwendung stärkerer Kräfte, wie sie etwa beim Zentrifugieren auftreten, auch bei manchen Kolloiden eine wenigstens partielle Scheidung des Dispersoids vom Dispersionsmittel bewirken.

### b) Osmotische Eigenschaften.

Der osmotische Druck einer Lösung hängt, wie der Druck der Gase bei gegebener Temperatur, nur von der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit, oder von der molaren Konzentration, ab. Die Masse der einzelnen Teilchen und die mittlere Teilchengeschwindigkeit hängen miteinander durch die Beziehung  $\frac{m}{2} v^2 = \text{const.}$  bei  $T = \text{const.}$  zusammen; weiterhin ist  $\frac{m}{2} v^2$  proportional der absoluten Temperatur und daher ebenfalls der osmotische Druck (oder der Gasdruck), der sich nach der kinetischen Gastheorie zu  $p = \frac{N \cdot m}{3} v^2$  ergibt, wenn  $N$  die AVOGADROSCHESCHE Zahl ist. Bei gegebener Temperatur ist also der Druck unabhängig von der Teilchengröße, dagegen abhängig von der Teilchenzahl in der Volumeinheit und dieser Zahl proportional. Wenn  $n$  Teilchen im Liter enthalten sind, ist der Druck  $p = \frac{22,42 \cdot n \cdot T}{N \cdot 273}$  Atmosphären. Kennt man also die Teilchenzahl  $n$  und kann man  $p$  messen, so ergibt sich damit auch die Konstante  $N$ . In der Tat sind bei Dispersionen von geeigneter Feinheit auf diesem Wege Bestimmungen von  $N$  ausgeführt worden, deren Ergebnisse gut mit den nach anderen Verfahren gewonnenen übereinstimmen. An Stelle der direkten Messung von  $v$  kann man die mit  $v$  gesetzmäßig zusammenhängende Konzentrationsabstufung der Höhe nach unter der Wirkung der Schwere benutzen.<sup>1532</sup>

Entsprechend der bedeutenden Teilchengröße und dem damit auch gegebenen Teilchengewicht ist die Teilchenzahl auch in Kolloidlösungen von recht hoher Gewichtskonzentration relativ sehr klein, d. h. die Molarität sehr niedrig und darum auch der osmotische Druck solcher Lösungen nur gering. Durch Verwendung osmotischer Zellen, deren Wände für das Kolloid undurchlässig, dagegen für das Lösungsmittel und etwa aufgelöste molekular-disperse Stoffe durchlässig sind, gelingt die Messung des osmotischen Druckes von Kolloiden. Die Ergebnisse bestätigen im allgemeinen die Anschauungen über das Wesen der Kolloide, entbehren aber noch der wünschenswerten Einheitlichkeit.

Die weit weniger empfindlichen Methoden zur Messung der molaren Konzentrationen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung gründen, geben begreiflicherweise noch weniger eindeutige Resultate, lassen aber jedenfalls den Schluß zu, daß die Molarität auch hochkonzentrierter kolloider Lösungen sehr klein ist.

### c) Kapillarchemische und hydrodynamische Eigenschaften.

#### α) Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung des Lösungsmittels wird durch ein Kolloid im allgemeinen nur unwesentlich verändert; es kommen Erhöhungen und

<sup>1532</sup> Über Einzelheiten gibt Auskunft das Buch von J. PERRIN (deutsch von A. LOTTER-MOSER), Die Atome (Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1914).

Erniedrigungen vor. Eine hervorstechende Ausnahme bilden wässrige Lösungen von Seifen, in denen man teils die Salze höherer Fettsäuren, teils diese selbst (infolge von Hydrolyse) als Kolloide anzunehmen hat. Diese Lösungen zeigen eine beträchtliche Abnahme der Oberflächenspannung gegenüber reinem Wasser.

### β) Adsorption.

Die aktive Adsorption von Kolloiden, d. h. die Aufnahme von molekulardispersen Lösungsgenossen durch die Kolloidteilchen, ist sehr beträchtlich. Sie ist die Vorstufe der Koagulation (Flockung) von Kolloiden durch Elektrolyte, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

Auch die passive Adsorption von Kolloiden ist sehr auffällig. Sie findet an verschiedenen Grenzflächen (fest-flüssig, flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig) statt und spielt z. B. eine hervorragende Rolle bei der Färbung durch kolloide Farbstoffe.

### γ) Viskosität.

Manche kolloiden Lösungen zeigen eine von der des reinen Lösungsmittels stark verschiedene innere Reibung oder Viskosität. Sie ist dann von ungewöhnlich hoher Temperaturempfindlichkeit und kann zur Erkennung von Zustandsänderungen der Kolloide benutzt werden. Beim Gelatinierungsvorgange schnell die Viskosität gewaltig empor.

### d) Optische Eigenschaften.

#### α) Tyndall-Phänomen und Ultramikroskopie.

Kolloide Lösungen erscheinen, auch wenn sie sich in der Durchsicht als völlig klar erweisen, in der Aufsicht mehr oder weniger trübe. Läßt man ein Bündel intensiven Lichtes durch eine kolloide Lösung fallen, so bemerkt man bei seitlicher Betrachtung (senkrecht zur Bündelachse), wie in trüben Medien von geringerer Dispersität, einen Lichtzylinder oder Lichtkegel, der seine Entstehung der Abbeugung des Lichtes an den Teilchen des Dispersoids verdankt (Tyndall-Phänomen). Das von diesem Lichtkegel seitlich ausgehende Licht ist polarisiert und unterscheidet sich dadurch von dem unter gleichen Umständen in anderen Fällen auftretenden reinen Fluoreszenzlicht. Bei genügend intensiver Beleuchtung (Sonnenlicht, elektrischer Lichtbogen, mit Konvergenz der Strahlen) läßt sich der Tyndall-Kegel unter dem Mikroskop in hell leuchtende Pünktchen auflösen, die in lebhafter Brownscher Bewegung begriffen sind. Es handelt sich dabei nicht um eine eigentliche mikroskopische Abbildung, sondern um die mikroskopische Erkennung von Beugungserscheinungen. Aus der vom Auge wahrgenommenen Gestalt der „Beugungsscheibchen“ darf man darum keinen Schluß ziehen auf die wahre Gestalt der abbeugenden Körperchen. Die Beobachtung des Tyndall-Phänomens im Mikroskop (Dunkelfeldbeobachtung) heißt Ultramikroskopie. Das Ultramikroskop ist ein überaus wertvolles Hilfsmittel für die Kolloidforschung geworden. Körperchen, die mikroskopisch nicht mehr abbildbar sind, jedoch im Ultramikroskop noch wahrgenommen werden, heißen Submikronen, solche, die sich wegen ihrer Kleinheit und der damit zusammenhängenden Schwäche des von ihnen abgelenkten Lichtes auch im Ultramikroskop der Feststellung entziehen, heißen Amikronen. Bei fortschreitender Dispersität läßt sich der Tyndall-Kegel schließlich nicht mehr auflösen und verschwindet, freilich ohne scharfe Grenzerscheinung, zuletzt auch dem unbewaffneten Auge: stetiger Übergang des Gebietes der Kolloide in das der molekulardispersen Systeme. Echte

Lösungen höhermolekularer Stoffe zeigen vielfach bereits ein schwaches Tyndall-Phänomen (z. B. Zuckerlösungen). Für die Ultramikroskopie ist der Unterschied des Brechungsvermögens von Dispersionsmittel und Dispersoid von wesentlicher Bedeutung.

#### β) Farberscheinungen.

Die Submikronen zeigen im Ultramikroskop häufig auffallende und charakteristische Farben. Diese hängen von der selektiven Absorption des betreffenden Stoffes ab und sind der Farbe des durchgehenden Lichtes ungefähr komplementär. In manchen Fällen, insbesondere bei den kolloiden Metallen, wird diese Erscheinung noch überlagert von einem optischen Einflusse der Teilchengröße, der einer Verschiebung der Farbe des durchgehenden Lichtes nach längeren Wellen hin entspricht, wenn eine nachträgliche Vergrößerung der Teilchen durch „Aggregation“ der ursprünglich vorhandenen kleineren Teilchen eintritt.

#### e) Elektrische Eigenschaften.

Im elektrischen Kraftfelde zeigen die Submikronen eine Wanderung, und zwar entweder in der Richtung nach der Kathode oder nach der Anode hin. Sie beruht auf dem Vorhandensein eines Ladungsunterschiedes zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel und gehört mithin zu den elektro-phoretischen Erscheinungen (siehe Seite 1244), die an größeren Dispersionen schon länger bekannt sind. Der elektrischen Wanderung der Kolloide entspricht ein wenn auch sehr geringes elektrolytisches Leitvermögen. Wegen ihrer elektrischen Ladung kann man die Kolloidteilchen als Ionen von ungewöhnlicher Größe ansehen und ihre Bewegung im elektrischen Felde als Analogon der Ionenwanderung bezeichnen. Als Ursache des Ladungszustandes der Kolloide kommen zunächst die bei der Besprechung der Elektrophorese erörterten Erscheinungen in Betracht, sodann aber auch eine bei den Kolloiden deutlich ausgeprägte Neigung zu Adsorption gewisser Ionenarten, d. h. also die Bildung von Komplexionen mit ungeheuer großem Neutralteil, endlich Ionisationserscheinungen an den Kolloidteilchen selbst, sofern diese Riesenmolekeln von Stoffen darstellen, die Säure- oder Basencharakter haben (wie z. B. Eiweißstoffe). Stoffe mit amphoterem Charakter zeigen dann in saurer Lösung positive, in alkalischer Lösung negative Ladung, bilden also im ersteren Falle Kationen, im letzteren Anionen.

Diese Erscheinungen lassen deutlich die grundsätzliche Unmöglichkeit einer scharfen Abgrenzung zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen erkennen.

An den Elektroden kommt es zur Abscheidung entladener Kolloidsubstanz, was z. B. sehr schön beim Arsensulfür (negativ geladen) und beim Eisenhydroxyd (positiv geladen) zu beobachten ist. In der Lösung selbst kann man in diesen und andern geeigneten Fällen das Wegwandern von der Kathode bei den negativen und das Wegwandern von der Anode bei den positiven Kolloiden an der Aufhellung der Färbung und der schließlichen Ausbildung farbloser Zonen erkennen.

#### f) Beziehungen zum Dispersionsmittel (Solvatation).

Nach ihrem Verhalten gegenüber Einflüssen, die auf eine Trennung der Komponenten kolloider Lösungen hinzielen, kann man zwei Gruppen von Kolloidsystemen unterscheiden, die lyophoben Kolloide (oder Suspensioide) und die lyophilen Kolloide (oder Emulsioide). Erstere geben relativ wenig stabile Sole (= kolloide Lösungen) und unterliegen mannig-

fachen Störungen ihres Dispersitätszustandes durch gewisse Zusätze (wie Elektrolyte und auch andere Kolloide) schon in geringen Konzentrationen, letztere erweisen sich dagegen als wenig oder gar nicht empfindlich gegenüber derartigen Einwirkungen. Als Ursache der Beständigkeitsunterschiede kann man die geringere oder stärkere Anlagerung von Lösungsmittel (vor allem kommt hier Wasser in Betracht) an die Einzelteilchen betrachten, welche der Solvation der Ionen entspricht. Demnach würden sich die lyophilen Kolloide durch besonders stark ausgeprägte Solvation auszeichnen.

Ob diese so weit geht, daß die disperse Phase lyophiler Kolloide geradezu als aus submikroskopischen Flüssigkeitströpfchen bestehend angenommen werden muß, während die Einzelteilchen der lyophoben Kolloide als fest (krystallinisch) zu gelten haben, ist eine Frage, die noch nicht endgültig entschieden ist. Vieles spricht dafür, daß der Kern der lyophilen Kolloidteilchen ebenfalls fest ist.

### 3. Zustandsänderungen.

#### a) Allgemeines.

Die Dispersität eines Kolloids in kolloiden Lösungen oder „Sol“ ist im allgemeinen nicht einheitlich; es kommen vielmehr Teilchen verschiedener Größe nebeneinander vor. Doch gibt es für gewisse Stoffe Verfahren zur Erzeugung von Teilchengrößen, die nur in ziemlich engen Grenzen schwanken.

Sich selbst überlassen, zeigen viele Sole nach kürzerer oder längerer Zeit eine merkbare Abnahme des Dispersitätsgrades, also eine Vergrößerung der einzelnen Teilchen und eine Hand in Hand damit gehende Abnahme der Teilchenzahl. Wenn dieser Prozeß, den man als Alterung bezeichnet, ungehindert weitergeht, bilden sich schließlich so grobe Zerteilungen, daß Sedimentation (Absetzen) stattfindet. Man kann diese Erscheinung mit der Kornvergrößerung feiner Pulver unter der Mutterlauge bzw. dem allgemeinen Vorgange der Oberflächenverkleinerung flüssiger und fester Stoffe in Parallele stellen.

Gehindert oder verlangsamt wird diese Zustandsänderung durch die elektrische Beladung der Submikronen, vermöge deren sie sich gegenseitig abstoßen und der unmittelbaren Vereinigung widerstreben. Bei ungestörter elektrischer Beladung wird die Teilchenvergrößerung also im wesentlichen nur auf dem Wege über einen echten Lösungsvorgang erfolgen, mithin nur bei nicht allzu schwer löslichen Stoffen mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen können.

Anders, wenn die Ladung der Teilchen teilweise oder ganz vernichtet wird. Es kommt dann zur „Aggregation“ der unmittelbaren Vereinigung der Primärteilchen zu größeren Komplexen, den Sekundärteilchen, einem Vorgange, der relativ rasch verläuft und zu vollkommener Ausscheidung des Kolloids in Form eines Niederschlages führt: Koagulation (Flockung) oder Gelbildung.

In manchen Fällen ist das auf diese Weise oder auch durch Entfernung des Dispersionsmittels (vermittels Verdampfens oder Ausfrierens) abgeschiedene Kolloid unlöslich geworden, liefert also beim Zusammenbringen mit reinem Dispersionsmittel kein Sol mehr: irreversible Kolloide. In anderen Fällen läßt sich eine erneute Zerteilung zwar nicht lediglich durch Zufügung von reinem Dispersionsmittel, wohl aber durch gleichzeitige Wiederaufladung der Teilchen bewirken. Voraussetzung ist dabei aber, daß

die Primärteilchen bei der Koagulation nur lose aneinander gelagert, nicht etwa zu einheitlichen größeren Komplexen verwachsen sind, wie das bei fortgeschrittener Alterung des Gels vorkommen kann. Die Wiederaufladung erfolgt durch Behandlung mit geeigneten Elektrolytlösungen, aus denen die Kolloidstoffe bestimmte Ionen adsorbieren und sich so deren Ladungen einverleiben. Dieser Vorgang heißt Peptisation der Gele irreversibler Kolloide. Die dritte Gruppe bilden die reversiblen Kolloide, die durch Zugabe des Dispersionsmittels nach Belieben in das Sol und umgekehrt durch Entziehung des Dispersionsmittels in das Gel verwandelt werden können. In manchen Fällen erfordert die Solbildung noch Erwärmung (Leim).

#### b) Elektrolytflockung.

Die Flockung durch Elektrolyte ist am ausgesprochensten bei den lyophoben, weniger charakteristisch bei den lyophilen Kolloiden.

Sie wird bewirkt durch Wegnahme der Teilchenladung. Diese erfolgt beim Zusammenstoß der Teilchen mit Ionen entgegengesetzter Ladung, und zwar wirken im allgemeinen höherwertige Ionen beträchtlich stärker als niederwertige, so daß von ersteren schon weit kleinere Konzentrationen für einen bestimmten Effekt genügen. Die Verminderung und Neutralisation der Teilchenladung erfolgt dabei in der Weise, daß die ungleichnamig geladenen Ionen adsorbiert werden. Daher spielt außer der Ionenwertigkeit auch die Adsorbierbarkeit eine entscheidende Rolle. Je höher die Ladung des einzelnen Ions ist und je stärker es vom Kolloid adsorbiert wird, eine desto kleinere Konzentration des Elektrolyten ist zur Hervorbringung der Flockungserscheinung erforderlich.

Die Elektrolytflockung ist eine ausgesprochene Zeitreaktion.

#### c) Gegenseitige Kolloidflockung.

Kolloide mit entgegengesetzten Ladungen können beim Zusammentreffen die Teilchenladungen gegenseitig neutralisieren, wobei, wie bei den Ionen, Adsorption stattfindet. Das Maximum der flockenden Wirkung liegt bei bestimmten Mengenverhältnissen; es ist dann erreicht, wenn gerade der Ladung nach äquivalente Mengen der ungleichnamig geladenen Kolloide zusammengegeben werden. Man kann auf diese Eigentümlichkeit ein Titrationsverfahren (Fällungsmethode) für farbige Kolloide gründen, bei dem das eine Kolloid das Titrationsmittel darstellt, mit dem man das andere Kolloid titriert. Mit der Kolloidflockung verwandt ist die Erscheinung der Adsorption von Kolloiden an anderen Kolloidstoffen, die z. B. auch bei Färbungsprozessen eine wesentliche Rolle spielt. Auch hier ist der Ladungssinn von hervorragender Bedeutung; daher werden basische (elektropositive) kolloide Farbstoffe von sauren (elektronegativen) Kolloidstoffen besonders stark adsorbiert und festgehalten. Auch die Adsorption molekulardisperser Farbstoffionen (und anderer Ionen) an Kolloiden unterliegt einer Abstufung in dem gleichen Sinne.

#### d) Schutzwirkung.

Die Beimischung hydrophiler Kolloide zu hydrophoben Kolloiden verringert in z. T. äußerst auffallendem Maße deren Empfindlichkeit gegen die Flockungswirkung von Elektrolyten. Man mißt die Wirkung von „Schutzkolloiden“ auf ein bestimmtes labiles Kolloid durch die Minimalkonzentration eines bestimmten Elektrolyten, die zur Hervorbringung merklicher Flockung unter gegebenen Bedingungen erforderlich ist. Durch ihre Schutzwirkung kann man Schutzkolloide geradezu identifizieren; dazu benutzt man gewöhnlich die Schutzwirkung auf kolloides Gold gegenüber

Elektrolyten (Bestimmung der „Goldzahl“ des Schutzkolloids, d. h. der Anzahl von mg Kolloid, die  $10 \text{ cm}^3$  hochrote kolloide Goldlösung gerade noch gegen die Wirkung von  $1 \text{ cm}^3$  zehnpromzentiger Kochsalzlösung schützen).

Die Schutzwirkung beruht auf der Bildung von Komplexeilchen des lyophoben und des lyophilen Kolloids.

An sich irreversible, aber geschützte Kolloide sind reversibel geworden, lassen sich also aus Lösungen durch Eindampfen in Substanz gewinnen und glatt wieder in Lösung bringen. Sie spielen in der medizinischen Praxis eine bedeutende Rolle (kolloide Präparate von Silber — Collargol, Protargol — von Quecksilberverbindungen usw.).

#### e) Gelatinierung.

Manche Sole von lyophilen Kolloiden geben bei ausreichender Entziehung des Dispersionsmittels oder auch bei Abkühlung zusammenhängende, äußerlich homogen erscheinende, eine gewisse Elastizität besitzende Massen, die elastischen Gele; durch Zusatz von Dispersionsmittel, manchmal erst beim Erwärmen, bildet sich daraus das Sol zurück.

Diese Gele bestehen aus einem zusammenhängenden Gerüst von vergrößerten, aneinanderhaftenden Kolloidteilchen mit dazwischen befindlichen Einschlüssen tropfbar beweglicher, verdünnterer Kolloidlösung, sind also deutlich zweiphasige Gebilde.

Beim Stehen scheidet sich unter Schrumpfung des Gels vielfach ein Teil der leichtbeweglichen Phase allmählich aus: Synärese.

Der Übergang vom Gel zum Sol beim Erwärmen und umgekehrt erfolgt stetig und allmählich; er ist von außerordentlich starken Änderungen der Viskosität begleitet.

#### f) Quellung und Entquellung.

Die Vorstufe der Auflösung lyophiler Kolloide ist die Quellung. Sie besteht in der Aufnahme des Dispersionsmittels durch das Kolloid unter starker Volumzunahme. Hierbei wird entweder ein Endzustand erreicht, der von der Temperatur und von der Gegenwart von Fremdstoffen, namentlich Elektrolyten (die spezifisch wirken) abhängt, oder es erfolgt allmählicher Übergang in den Solzustand. Durch bestimmte Elektrolyte kann das Auftreten eines Quellungsmaximums verhindert, dasselbe Kolloid also bei unveränderter Temperatur aus der ersten Gruppe in die zweite überführt werden.

In einer Umgebung von geringerem Dispersionsmittel-Dampfdrucke, als er im Quellungsmaximum herrscht, verliert ein maximal gequollenes Kolloid Dispersionsmittel und entquillt in einem Umfange, der durch den Dampfdruck des Dispersionsmittels in der Umgebung sowie durch die Temperatur bestimmt ist und im übrigen noch von der Gegenwart von Fremdstoffen abhängt.

In beiden Fällen handelt es sich, wenn sich ein bestimmter Endzustand einstellt, um Gleichgewichterscheinungen.

### 4. Entstehung kolloider Lösungen.

Bei der Herstellung kolloider Lösungen von Stoffen, die normalerweise krystallisch sind, kommt es auf die Erzeugung der richtigen Teilchengröße an. Man kann diese entweder von unten her erreichen, indem man vom Zustande der Molekulardispersität ausgeht, d. h. das Kolloid aus Reagenzien entstehen läßt, die sich im Zustande echter Lösung befinden,

oder von oben her, indem man gröbere Teilchen bis zur gewünschten Feinheit zerkleinert. Dies kann entweder auf mechanischem Wege geschehen oder durch Mitwirkung elektrischer Abstoßungskräfte. Hiernach ergeben sich folgende Wege:

#### a) Kondensationsmethoden.

Diese Verfahren beruhen auf der Erzeugung von Stoffen, die im Dispersionsmittel schwer löslich sind, durch gegenseitige Einwirkung von Reagentien, die im Dispersionsmittel molekulardispers gelöst sind. Hierher gehört die Bildung schwerlöslicher Hydroxyde, Sulfide usw., die in der analytischen Praxis häufig durch Zufall in kolloider oder jedenfalls hochdispenser Form entstehen und dann zum großen Leidwesen des Analytikers hartnäckig durchs Filter gehen.

Will man absichtlich kolloide Lösungen erhalten, so muß man sich vor der flockenden Wirkung höherer Elektrolytkonzentration hüten, also in genügend verdünnter Lösung und bei Abwesenheit aller entbehrlichen Elektrolyte arbeiten. Je verdünnter die echten Lösungen sind, die aufeinander wirken, desto höher ist der erzielte Dispersitätsgrad. Durch Reduktion von Metallsalzen kann man auf diese Weise auch kolloide Metalle erhalten, durch Zusammenbringen geeigneter Reagenzien in organischen Lösungsmitteln „Organosole“ von Salzen, wie Chlornatrium. Gegenwart von Schutzkolloiden erleichtert die Bildung haltbarer Sole. Zur Reinigung benutzt man zweckmäßig das Verfahren der Dialyse.

#### b) Dispersionsmethoden.

##### α) Mechanische Dispersion.

Durch äußerst feines Verreiben fester oder flüssiger Stoffe mit Flüssigkeiten lassen sich so hohe Dispersitätsgrade auf rein mechanischem Wege erzielen, daß das Produkt als kolloide Lösung anzusprechen ist (Kolloidmühle).<sup>1533</sup>

##### β) Elektrische Dispersion.

Dispersion mit Hilfe der elektrischen Ladungen von Ionen liegt der Gewinnung kolloider Lösungen durch Peptisation (Anätzung) von Gelen zugrunde.

Niederschläge, die bei Fällungsreaktionen in zu konzentrierten Lösungen oder in Gegenwart zu hoher Elektrolytkonzentrationen entstanden sind, lassen sich z. T. dadurch in Sole überführen, daß man sie durch Auswaschen mit reinem Dispersionsmittel soweit reinigt, bis eine für die Solbildung gerade günstige, sehr kleine Elektrolytkonzentration übrig bleibt. Ist dann ein Ion vorhanden, dessen Adsorption die erforderliche Submikronenladung liefern kann, dann bildet sich von selbst die kolloide Lösung. Auf diesem Vorgange beruht z. T. das Durchgehen schwerlöslicher Niederschläge durch das Filter beim Auswaschen mit reinem Lösungsmittel auf dem Filter.

Sicherer ist es, den Niederschlag so elektrolytfrei wie möglich zu waschen und dann mit einer Lösung, die ein zur Adsorption besonders befähigtes Ion in günstiger Konzentration enthält, zu peptisieren. Hierzu benutzt man z. B. bei Metallhydroxyden stark verdünnte Salzsäure oder Metallsalzlösungen, bei Hydroxyden von Säurecharakter stark verdünnte Basen, bei Sulfiden Schwefelwasserstoffwasser usw.

Gealterte Niederschläge können der Peptisation widerstehen.

<sup>1533</sup> H. PLAUSON, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 469; 473 (1921).

## c) Gemischte Verfahren.

Hierher gehört die Erzeugung von Metallsolen durch elektrische Zerstäubung mittels eines zwischen Metallelektroden innerhalb des Dispersionsmittels gezündeten Lichtbogens. Hierbei wird das Metall zunächst in Dampf verwandelt (also dispergiert), um dann bei der Abkühlung durch die umgebende Flüssigkeit hochdispers in festen Zustand zu gelangen und so das gewünschte Sol zu liefern.

Sehr schwach alkalische Reaktion befördert die Bildung des Sols, was bei dem meist negativen Charakter der Teilchenladung in Metallsolen begreiflich ist.

Auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte lassen sich manche Metalle unter Wasser zerstäuben und geben dabei ebenfalls Metallsole.

## 5. Der Zustand der Kolloidteilchen.

Die Ergebnisse der Untersuchung von Solen und Gelen anorganischer Stoffe nach der Röntgenlicht-Interferenzmethode weisen hier wie bei vielen vermeintlich amorphen Stoffen auf das Vorhandensein einer kristallinen Struktur hin.

So wurden Teilchen von geschütztem kolloidem Gold, die nur etwa  $10\ \mu$  Durchmesser hatten, ja sogar solche von nur  $1,5$  bis  $2,0\ \mu$  Durchmesser, deutlich als Kryställchen erkannt, welche das gleiche Krystallgitter besitzen wie grobes Goldpulver. Die erwähnten kleinsten Goldteilchen waren ultramikroskopisch nicht mehr sichtbar und enthielten jedes nur etwa 400 Goldatome.

Auch im Gel der Kieselsäure und der Zinnsäure konnte kristalline Struktur der Aufbauelemente nachgewiesen werden.

Von organischen Kolloiden erwiesen sich Stärke und Cellulose als kristallinisch, Gelatine dagegen als amorph.

In demselben Sinne läßt sich die Erscheinung der optischen Doppelbrechung von Hydrosolen des Vanadiumpentoxyds deuten, die man beobachtet, wenn man die vermutlich stäbchenförmigen Ultramikronen dieses Stoffes zur Bildung von Schwärmen gleichgerichteter Teilchen veranlaßt. Auch einige andere Fälle ähnlicher Art sind bekannt.

**Zu Seite 300** (Kapitel 201): Die Originalarbeit von W. HENRY steht in *Phil. Trans.* 93, 29; 274 (1803). Die Versuche von N. KHANIKOW und W. LUGININ sind bei  $15^{\circ}$  ausgeführt worden.

**Zu Seite 336** (Kapitel 223): Mit dem gesetzmäßigen Zusammenhange zwischen Partialdrucken und Molenbrüchen beschäftigt sich die in einer großen Zahl von Fällen experimentell geprüfte eingehende Theorie von F. DOLEZALEK [die einschlägige Literatur ist zu finden *Ztschr. f. physik. Chem.* 98, 395 (1921)].

**Zu Seite 479** (Kapitel 284): Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht nur in gasförmigen Systemen durch Diffusionsvorgänge beeinflusst. Auch in Lösungen spielen, sofern Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen in Betracht kommen, Fragen der Auflösungs geschwindigkeit eine wichtige Rolle. Diese hängt nach einer Theorie von W. NERNST [*Ztschr. f. physik. Chem.* 47, 52 (1904)] gesetzmäßig mit den Diffusionskoeffizienten der beteiligten gelösten Stoffe und der Dicke der Phasengrenzschicht (siehe auch Seite 1192) zusammen. Vgl. auch E. BRUNNER [*Ztschr. f. physik. Chem.* 47, 56 (1904)].

**Zu Seite 485** (Kapitel 288): Einen zusammenfassenden Bericht über den Stand der Katalyse-Frage gibt E. ABEL [Verhandl. Ges. Dtsch. Naturf. und Ärzte 1913 (Wien), II, 1, S. 324]. Dort ist auch die umfangreiche neuere Literatur zu finden.

**Zu Seite 490** (Kapitel 291): In der Frage nach dem Wesen der negativen Katalyse siehe die Diskussion in Ztschr. f. angew. Chem. 19, 1748; 1985; 2049; 2083 (1906).

**Zu Seite 525** (Kapitel 305): Über „falsche Gleichgewichte“ siehe M. BODENSTEIN [Ztschr. f. physik. Chem. 29, 147; 30, 567 (1899)]; E. H. BÜCHNER [Ztschr. f. Elektrochem. 14, 63 (1908)].

Sehr merkwürdige Erscheinungen bietet die in einigen Fällen beobachtete einseitige Einstellung ausgesprochener Gleichgewichtszustände dar; vgl. E. BAUR und Mitarbeiter [Ztschr. f. physik. Chem. 91, 75 (1916); 93, 183; 240 (1918)].

**Zu Seite 538** (Kapitel 314): Der Nachweis der beiden Tautomeren ist in gewissen Fällen inzwischen gelungen, ebenso die Feststellung der Gleichgewichtslage und schließlich auch die Trennung durch fraktionierte Destillation. Siehe K. H. MEYER, Berichte 44, 2718 (1911); 53, 1410 (1920); dort weitere Literatur.

**Zu Seite 543** (Kapitel 318): Die heterogenen Gleichgewichte werden noch in vollständige und unvollständige eingeteilt, je nachdem, ob es sich um einheitliche oder aus mehreren Bestandteilen aufgebaute Phasen handelt. Im ersteren Falle führt eine Veränderung der Zustandsgrößen, wenn überhaupt, zu vollständigem Verschwinden mindestens einer Phase, im letzteren nur zu einer Änderung der Zusammensetzung (s. S. 945).

**Zu Seite 552** (Kapitel 323): Beim Wasserstoff ist inzwischen die thermische Dissoziation in Atome nachgewiesen und mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden; siehe I. LANGMUIR, Ztschr. f. Elektrochem. 20, 498 (1914); 23, 217 (1917); T. ISNARDI, ebenda 21, 405 (1915).

**Zu Seite 560** (Kapitel 325): Die Dämpfe von weißem und von rotem Phosphor haben sich als identisch erwiesen [siehe A. STOCK und Mitarbeiter, Berichte 45, 3527 (1912); 46, 3497 (1913)]. Dagegen sind sowohl die beiden festen Phosphorarten wie auch die aus diesen entstehenden Flüssigkeiten verschieden, d. h. erstere dürfen nicht als polymorphe Formen im Sinne eines nur kristallographischen Unterschiedes aufgefaßt werden (wogegen ja auch schon die auffallende Verschiedenheit der Eigenschaften spricht), sondern als chemisch verschiedene, d. h. isomere Formen. Merkwürdig ist dabei nur, daß die Umwandlung von weißem in roten Phosphor eine Reaktion erster Ordnung ist [R. SCHENCK, Berichte 36, 4208 (1903)]; doch geht daraus nicht mit Notwendigkeit Gleichheit des Molekulargewichtes beider Formen hervor. Der rote Phosphor wird, gleichgültig, ob er ein Polymeres oder ein Metameres des weißen ist, bei der Verdampfung (fest oder flüssig) zunächst Dampf seiner eigenen chemischen Konstitution bilden, der aber augenscheinlich im Gleichgewichte mit sehr viel Dampf der weißen Form ( $P_4$ ) steht. Die Schmelze des roten Phosphors scheint nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von zwei verschiedenen Formen zu sein. Siehe auch W. A. WAHL, Chem. Zentralbl. 1913, I, 774.

**Zu Seite 565** (Kapitel 328): Die thermische Dissoziation des Wassers läßt sich sehr einfach in folgender Weise demonstrieren. Man erzeugt unter destilliertem Wasser einen elektrischen Lichtbogen (etwa 5 Ampère) zwischen geeigneten Metallelektroden (am besten aus Platin, Kupfer genügt aber auch). Wenn der Lichtbogen (unter knatterndem Geräusch) brennt, steigen in dem

Wasser Blasen von Knallgas empor, das sich leicht auffangen und identifizieren läßt. Daß es sich dabei nicht um Elektrolyse handelt, wird dadurch erwiesen, daß die Gasentwicklung ausbleibt, wenn die Elektroden ohne Bildung eines Lichtbogens unter Spannung stehen.

**Zu Seite 651** (Kapitel 347): Die Folgerung, daß der Dampf von Salmiak usw. praktisch völlig dissoziiert ist, hat sich als irrig erwiesen. In Wahrheit ist z. B. der gesättigte Dampf von „gewöhnlichem“ Salmiak zwischen  $280^{\circ}$  und  $330^{\circ}$  nur zu etwa  $\frac{2}{3}$  dissoziiert [s. A. SMITH, Ztschr. f. Elektrochem. 22, 33 (1916)]. Dieses Ergebnis verschiebt die Sachlage einigermaßen, gestattet aber wohl noch immer nicht, eine einfache, einleuchtende Erklärung für den Unterschied zwischen „gewöhnlichem und ganz trockenem“ (ungespalten verdampfendem) Salmiak zu geben [vgl. R. WEGSCHEIDER, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 103, 207 (1918)].

**Zu Seite 703** (Kapitel 361), Fußnote 775: Das Gleichgewicht mit den Komponenten Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff ist wahrscheinlich doch erheblich verwickelter, als die älteren Untersuchungen vermuten lassen. Siehe hierzu V. FALCKE, Berichte 46, 743 (1913); Ztschr. f. Elektrochem. 21, 37 (1914); 22, 121 (1915); A. MATSUBARA, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 124, 39 (1922).

**Zu Seite 859** (Kapitel 414): Zur Erläuterung der praktischen Verwendbarkeit der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung möge folgende Berechnung dienen. Wasser hat bei  $100^{\circ}$  bekanntlich einen Dampfdruck von 1 Atmosphäre. Es soll berechnet werden, welche Temperatur einem Drucke von 2 Atmosphären entspricht. Die spezifische Verdampfungswärme beträgt bei  $100^{\circ}$  C 539 cal, die molare Verdampfungswärme  $\lambda$  also 9711 cal.

Wir finden mithin

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \ln \frac{p_2}{p_1} = \ln 2 = - \frac{9711}{1,987} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{373,1} \right) ;$$

$$\frac{1}{T_2} = - \frac{0,30103 \cdot 2,3026 \cdot 1,987}{9711} + \frac{1}{373,1} = - 0,0001418 + 0,0026802$$

$$= 0,0025384 = \frac{1}{393,9} ,$$

und daher den Siedepunkt in gewöhnlicher Zählung zu  $120,8^{\circ}$ , während durch den Versuch  $120,7^{\circ}$  gefunden wird.

**Zu Seite 924** (Kapitel 430): Der Energiebedarf des menschlichen Körpers hängt von seinem Gewichte sowie von seiner Arbeitsleistung ab. Der normale Tagesbedarf eines Erwachsenen von 70 kg Gewicht beträgt zwischen 2400 und 2800 kcal. Danach läßt sich beurteilen, welche Wirkung die mangelhafte Ernährung der Kriegszeit (1500 kcal und weniger) auf den Körperzustand und die Leistungsfähigkeit des deutschen Volkes ausüben mußte.

**Zu Seite 945** (Kapitel 435): Hinsichtlich der Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff wird auf Seite 1443 verwiesen.

**Zu Seite 961** (Kapitel 444): Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat in den letzten Jahren eine wesentliche Ausgestaltung und Abänderung erfahren. Ausgangspunkt war die sehr empfindliche Lücke, die im Gebäude der klassischen Theorie infolge des Versagens des Massenwirkungsgesetzes bei den starken Elektrolyten (Anomalie der starken Elektrolyte, siehe Seite 983) klaffte, ferner die Beobachtung, daß die Bestimmung des Spaltungsgrades nach den verschiedenen dafür üblichen Verfahren methodische Differenzen ergibt, die deutlich außerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Methoden liegen, und zwar nicht nur bei den starken Elektrolyten, sondern ganz allgemein.

Anstatt nun, wie das bisher in allerdings wenig befriedigender Weise geschehen war, anzunehmen, daß bei den Elektrolyten gewisse, theoretisch nicht zu begründende Abweichungen von den einfachen Gesetzen des Lösungszustandes auftreten, denen zu Liebe komplizierende Hilfsannahmen eingeführt werden mußten, hat man die Theorie der Elektrolyte von Grund auf reformiert und auf der neuen Grundlage Raum für alle in Frage kommenden Einzelercheinungen zu schaffen gesucht.

Die leitenden Gedanken sind kurz die folgenden.

Nach der klassischen Theorie wird der Spaltungsgrad ( $\gamma$ ) eines Elektrolyten gefunden:

1. Nach den „osmotischen“ Verfahren (osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung usw.) aus dem „Abnormitätsfaktor“  $i$  mit Hilfe der Gleichung  $\gamma = \frac{i-1}{n-1}$  (wenn aus 1 Mol Elektrolyt  $n$  Mole Ionen entstehen und von der Stufenionisation abgesehen wird, siehe Seite 962);
2. nach dem Leitfähigkeits-Verfahren aus dem molaren wie dem Äquivalent-Leitvermögen bei endlicher und bei unendlicher Verdünnung mit Hilfe der Gleichung (siehe Seite 964)  $\gamma_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$  ;
3. nach den Verfahren, die sich auf das Massenwirkungsgesetz gründen und somit unmittelbar Ionenkonzentrationen ( $c$ ) liefern, die dann in Beziehung zur Gesamtkonzentration des Elektrolyten ( $C$ ) gesetzt werden können:  $\gamma = \frac{c}{m \cdot C}$  (wenn  $m$  Mole des betreffenden Ions aus einem Mol Elektrolyt entstehen).

Hierher gehört die Ermittlung von Ionenkonzentrationen durch die Messung der EK galvanischer Ketten (siehe z. B. Seite 1086), ferner ihre Herleitung aus Reaktionsgeschwindigkeiten (dynamische Methoden, siehe Seite 965) und aus Gleichgewichten (statische Methoden, siehe Seite 969).

Nach der neueren Theorie sind diese nach einem der vorstehenden Verfahren bestimmten Spaltungsgrade nur scheinbar, wenigstens bei den starken Elektrolyten in wässriger Lösung.<sup>1534</sup> Bei diesen soll die Ionenspaltung an sich praktisch vollkommen sein, und es sollen die Erscheinungen, die zur Annahme von  $\gamma < 1$  geführt haben, durch bestimmte Wirkungen der Ionenladungen zustande kommen. Demnach würde man also die Ionen nicht unumschränkt als selbständige, in ihrem Verhalten voneinander unabhängige Molekelarten betrachten dürfen, wie das bisher vom Standpunkte der klassischen Theorie aus geschehen ist. Es soll vielmehr eine gewisse gegenseitige Behinderung der ungleichnamig geladenen Ionen vorhanden sein, die sich

1. in einer Verminderung der osmotischen (oder der tensiskopischen, kryoskopischen usw.) Wirkung,
2. in einer Verminderung der elektrolytischen Beweglichkeit,
3. in einer Verminderung der Stoßzahl bei chemischen oder elektrochemischen Reaktionen

äußert. Man gelangt für diese Einflüsse zu folgenden Ausdrücken.

<sup>1534</sup> Bei der Einführung dieser Annahme spielte eine wesentliche Rolle die Beobachtung, daß das optische Verhalten gelöster starker Elektrolyte von der Verdünnung, also auch vom Spaltungsgrade im Sinne der klassischen Theorie, grundsätzlich unabhängig ist und demjenigen der aus Ionengittern aufgebauten Krystalle entspricht, während bei schwachen Elektrolyten Unterschiede auftreten.

1. Wenn ein Elektrolyt auf jedes seiner Mole  $n$  Mole Ionen liefert, muß für vollkommenen Zerfall gelten

$$p \cdot v = n RT \quad (p = \text{osmotischer Druck, } v = \text{Molvolum}).$$

Nun werden aber bei endlichen Verdünnungen nicht

$$\frac{pv}{RT} \text{ Mole} = n \text{ Mole}$$

beobachtet, sondern nur  $i$  Mole ( $i < n$ ). Das Verhältnis  $\frac{i}{n}$  wird als „osmotischer Koeffizient“  $f_0$  bezeichnet. Auf Grund bestimmter, hier nicht näher zu erörternder Vorstellungen über die Kräfte, die zwischen den ungleichnamigen Ionen eines Elektrolyten wirken<sup>1534a</sup>, läßt sich die in der kinetischen Gastheorie begründete Beziehung

$$p \cdot v = n RT - \frac{1}{3} A$$

aufstellen; hierbei bedeutet  $A$  die Arbeit, welche die Befreiung der Ionen eines Mols Elektrolyt von ihrer gegenseitigen Beeinflussung durch elektrostatische Anziehung im Sinne obiger Vorstellungen erfordert.

Mithin gilt

$$i = \frac{pv}{RT} = n - \frac{A}{3 RT}$$

$$\text{und } f_0 = \frac{i}{n} = 1 - \frac{A}{3 n RT}.$$

$A$  besitzt für jede Art von Elektrolyten (durch die Wertigkeit seiner Ionen gekennzeichnet) einen bestimmten Wert, der sich aus der AVOGADROSCHEN Zahl ( $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ), der Ladung des Elektrons ( $e = 4,776 \cdot 10^{-6}$ ), der Dielektrizitätskonstante ( $D$ ) des Lösungsmittels, sowie der molaren Konzentration ( $c = \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ ) des Elektrolyten berechnet. Er beträgt z. B. für einen (binären) Elektrolyten aus ein- und einwertigen Ionen

$$A_{1,1} = \frac{Ne^2 \cdot \sqrt{2N}}{10 D} \cdot \sqrt[3]{c}.$$

Für wässrige Lösungen bei 18° ( $D = 81,0$ ) wird somit in diesem Falle

$$A_{1,1} = 7,90 \cdot 10^9 \cdot \sqrt[3]{c}.$$

Für  $f_0$  ergibt sich dann der Ausdruck

$$f_0 = 1 - \frac{A}{3 n RT} = 1 - \frac{a}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c},$$

in dem die Größe  $a$  einen von der Art des Elektrolyten abhängigen, im übrigen aber für eine bestimmte (durch die Wertigkeit der Ionen gekennzeichnete) Art konstanten Wert besitzt. Die chemische Natur des Elektrolyten kommt darin nicht mehr vor.

Ferner wird der „scheinbare“ Spaltungsgrad ( $\gamma$ )

$$\gamma = \frac{i-1}{n-1} = \frac{n-1 - \frac{A}{3RT}}{n-1} = 1 - \frac{A}{3(n-1) \cdot RT} = 1 - \frac{n \cdot a}{(n-1) \cdot DT} \cdot \sqrt[3]{c}.$$

<sup>1534a</sup> Diese Kräfte sind durch die Größe der Ionenladungen, die mittlere lineare Ionenentfernung (welche der Kubikwurzel aus der molaren Konzentration proportional ist) und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedingt.

2. Der Unterschied des Leitvermögens bei endlicher Verdünnung ( $\Lambda_v$ ) gegenüber dem Grenzleitvermögen ( $\Lambda_\infty$ ) beruht darauf, daß nur ein Teil der Ionen frei beweglich ist, während der Rest wegen seiner elektrostatischen Beeinflussung durch ungleichnamig geladene Ionen an der Stromleitung nicht teilnehmen kann.

Der frei bewegliche Bruchteil, der im Sinne der klassischen Theorie mit

$$\gamma_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

und nach der neuen Theorie als „Leitvermögenskoeffizient“  $f_\mu = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ , identisch mit dem scheinbaren Spaltungsgrade ( $\gamma_v$ ), bezeichnet wird, hängt mit der „Befreiungsarbeit“  $A$  aus dem vorigen Abschnitt durch die theoretisch aufgestellte Beziehung

$$f_\mu = e^{-\frac{A}{nRT}}$$

oder 
$$\ln f_\mu = \ln(\gamma) = -\frac{A}{nRT}$$

zusammen, wenn  $n$  die Anzahl von Ionen ist, in die der Elektrolyt zerfällt, und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen.

Daraus ergibt sich

$$\ln f_\mu = \ln(\gamma) = -\frac{K}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c},$$

wenn  $K = \frac{A \cdot D}{nR \cdot \sqrt[3]{c}}$  gesetzt wird. Für binäre Elektrolyte mit ein- und einwertigen Ionen resultiert dann

$$\log f_{\mu 1,1} = \log(\gamma_{1,1}) = -\frac{K \cdot \log e}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c} = -\frac{3,85 \cdot 10^3}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c}$$

und für ternäre Elektrolyte mit zwei- und einwertigen Ionen

$$\log f_{\mu 2,1} = \log(\gamma_{2,1}) = -\frac{8,86 \cdot 10^3}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c} \quad 1535$$

Ferner sind  $f_\mu$  und  $f_0$  augenscheinlich durch die Beziehung verknüpft:

$$-A = (f_0 - 1) \cdot (3nRT)$$

$$\ln f_\mu = -\frac{A}{nRT} = 3(f_0 - 1)$$

$$\text{oder } f_0 = \frac{1}{3} \ln f_\mu + 1.$$

Endlich hängen die scheinbaren Spaltungsgrade, die sich nach den osmotischen Verfahren ( $\gamma_0$ ) und aus dem Leitvermögen ( $\gamma_\mu$ ) ergeben, in einer aus den folgenden Gleichungen ersichtlichen Weise zusammen:

$$(\gamma_0) = \frac{i-1}{n-1}; i = (\gamma_0) \cdot (n-1) + 1; f_0 = \frac{i}{n} = (\gamma_0) \cdot \frac{n-1}{n} + \frac{1}{n};$$

$$(\gamma_0) = \frac{f_0 \cdot n - 1}{n - 1} = \frac{\frac{n}{3} \ln(\gamma_\mu) + n - 1}{n - 1} = \frac{n}{3(n-1)} \cdot \ln(\gamma_\mu) + 1.$$

<sup>1535</sup> Diese Beziehung liefert den exakten Zusammenhang des „scheinbaren“ Spaltungsgrades mit der Ionenwertigkeit, dessen angenäherte Darstellung auf Grund empirischer Daten bereits auf Seite 981 gegeben worden ist.

3. Bei allen auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes beruhenden Entwicklungen ist, soweit Ionen beteiligt sind, nicht deren Konzentration ( $c$ ) einzuführen, sondern eine Größe, die mit „Aktivität“ ( $a$ ) bezeichnet wird und mit der Konzentration durch die Gleichung

$$a = f_a \cdot c \quad (f_a < 1)$$

zusammenhängt.  $f_a$ , der „Aktivitätskoeffizient“, steht in gesetzmäßiger Beziehung zum osmotischen Koeffizienten  $f_0$ , wie eine thermodynamische Betrachtung lehrt. Nennt man in einer binären Mischung die Molenbrüche für gelösten Stoff und Lösungsmittel  $x$  ( $= \frac{n}{N+n}$ ) und  $1-x$  ( $= \frac{N}{N+n}$ ) (siehe Seite 249), so gilt die thermodynamische Gleichung<sup>1536</sup>

$$x \cdot \frac{d \ln a}{dx} + (1-x) \cdot \frac{d \ln A}{dx} = 0,$$

wenn  $a$  und  $A$  die Aktivitäten von gelöstem Stoff und Lösungsmittel sind.

Erstere wird, wenn das Volum der  $N+n$  Mole als Einheit gewählt wird, also  $x = \frac{n}{N+n} = c$  gilt,  $a = f_a \cdot x$ ; somit ist

$$\ln a = \ln f_a + \ln x.$$

Die Aktivität des Lösungsmittels wird durch dessen Dampfdruck gemessen. Es ist also

$$A = \frac{p}{p_0} = \frac{N}{N+n} = 1-x$$

(wobei  $p$  den Dampfdruck der Lösung und  $p_0$  den des reinen Lösungsmittels darstellt), wenn es sich um Lösungen von Nichtelektrolyten handelt. Bei Elektrolyten wird von BJERRUM<sup>1537</sup> eine Verknüpfung der Aktivität des Lösungsmittels mit dem osmotischen Koeffizienten des gelösten Elektrolyten durch die Beziehung

$$\ln A = f_0 \cdot \ln(1-x)$$

eingeführt. Mit Hilfe dieser Festlegung der Aktivitäten gelangt man dann zu der Gleichung

$$x \cdot \frac{d \ln f_a}{dx} + 1 + (1-x) \cdot \left[ \ln(1-x) \cdot \frac{d f_0}{dx} + f_0 \cdot \frac{d \ln(1-x)}{dx} \right] = 0$$

$$\text{oder} \quad x \cdot \frac{d \ln f_a}{dx} + 1 + (1-x) \cdot \ln(1-x) \cdot \frac{d f_0}{dx} - f_0 = 0.$$

Im Falle genügend verdünnter Lösungen (kleiner Werte von  $x$ ) sind Vereinfachungen zulässig, die auf die Gleichung

$$1 + x \cdot \frac{d \ln f_a}{dx} = f_0 + x \cdot \frac{d f_0}{dx}$$

führen; ferner darf dann statt  $x$  die Konzentration  $c$  des Elektrolyten gesetzt werden. Mit Hilfe der Beziehung

<sup>1536</sup> R. GAHL, Ztschr. f. physik. Chem. 33, 189 (1900); N. BJERRUM, Ztschr. f. Elektrochem. 24, 325 (1918).

<sup>1537</sup> Ohne nähere Erläuterung dieser nicht ohne weiteres als berechtigt erkennbaren Maßnahme.

$$f_0 = 1 - \frac{a}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c} = 1 - k \cdot \sqrt[3]{c}$$

$$\text{und } \frac{df_0}{dc} = -\frac{1}{3} k \cdot c^{-2/3}$$

ergibt sich somit

$$1 + c \cdot \frac{d \ln f_a}{dc} = 1 - k \cdot \sqrt[3]{c} - \frac{1}{3} k \cdot \sqrt[3]{c} = 1 - \frac{4}{3} k \cdot \sqrt[3]{c} \quad ;$$

$$d \ln f_a = -\frac{4k \cdot \sqrt[3]{c}}{3c} \cdot dc = -\frac{4}{3} k \cdot c^{-2/3} \cdot dc \quad ;$$

$$\ln f_a = -4k \cdot \sqrt[3]{c} = 4(f_0 - 1) = {}^{4/3} \ln f_\mu \quad .$$

Durch die letzte Gleichung ist der Zusammenhang zwischen allen drei Koeffizienten der neueren Theorie der Elektrolyte hergestellt.

$f_a$  gilt, wie  $f_0$  und  $f_\mu$ , für den ganzen Elektrolyten, nicht für dessen einzelne Ionen. Bei Gleichgewichten, in welche die Einzelionen als Teilnehmer eingehen, kommt aber die Aktivität dieser Ionen selbst in Betracht. Dies ist z. B. auch der Fall bei der Ionisation aller Stoffe, die nicht zu den starken Elektrolyten zählen, also bei den mittelstarken und schwachen Elektrolyten.

Hier wird tatsächlich auch von der neueren Theorie das Vorhandensein eines Gleichgewichts zwischen dem ungespaltenen Stoff und seinen Ionen angenommen, freilich mit der Neuerung gegenüber der klassischen Theorie, daß der ungespaltene Rest eine andere chemische Konstitution besitzt als der ionisierte Anteil. Letzterer würde sich somit von einer starken und daher praktisch vollkommen dissoziierten Form des gelösten Stoffes herleiten und zu letzterem in derselben Beziehung stehen, wie die Ionen der aci-Form eine Säure zu deren Pseudoform (siehe Seite 993).

Nennt man  $\alpha$  den in Form des wahren Elektrolyten und  $1 - \alpha$  den in Gestalt der Pseudoform vorhandenen Bruchteil, so würde sich für das Gleichgewicht eines reinen binären Elektrolyten, wenn  $f'_a$  und  $f''_a$  die Aktivitätskoeffizienten der Ionen sind, die Gleichung

$$\frac{\alpha^2 \cdot f'_a \cdot f''_a}{1 - \alpha} = K_a \cdot v$$

ergeben.

Als mittlerer Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten kann die Größe

$$f_a = \sqrt{f'_a \cdot f''_a}$$

dienen. Man kommt so zu der Beziehung

$$\frac{(\alpha \cdot f_a)^2}{1 - \alpha} = K_a \cdot v \quad ,$$

die bei mittelstarken und schwachen binären Elektrolyten an Stelle der Gleichung

$$\frac{\Upsilon^2}{1 - \Upsilon} = K_c \cdot v$$

der klassischen Theorie zu verwenden ist. Dabei ist im Falle der schwachen Elektrolyten wegen der Geringfügigkeit der Ionenkonzentration  $f_a$  praktisch = 1 zu setzen, so daß die Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K_a \cdot v$$

resultiert, die mit der Spaltungsgleichung eines Pseudostoffes nach der klassischen Theorie identisch ist.

Der Aktivitätskoeffizient  $f_a$  soll, wie  $f_0$  und  $f_\mu$ , allgemein nur von der Art (Zähligkeit; s. S. 960) des Elektrolyten, nicht aber von seiner chemischen Natur abhängen. Mit einer gewissen Annäherung kann man auch die Einzelwerte ( $f'_a$  usw.) für Ionen gleicher Wertigkeit einander gleich setzen.

Die Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionenarten lassen sich durch die Messung von Ionen-Konzentrationsketten ableiten, wenn man an die Stelle der Gleichung

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

die Gleichung

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2 \cdot f_{a_2}}{c_1 \cdot f_{a_1}}$$

setzt und darin  $f'_a$  als Funktion von  $c$  ausdrückt ( $\ln f'_a = -4k \cdot \sqrt[3]{c}$ ).

Von besonderer Wichtigkeit ist die Einführung der Aktivitätskoeffizienten für die Behandlung der Reaktionskinetik bei der Katalyse der Esterbildung, Esterspaltung, Zuckerinversion usw., insbesondere hinsichtlich der dabei beobachteten Neutralsalzwirkung (siehe Seite 454, 483, 968).

Setzt man überall anstelle der Konzentration ( $c$ ) die Aktivität ( $a = c \cdot f_a$ ) der beteiligten Ionen ein, und zwar  $f_a$  mit demjenigen Werte, welcher der Gesamtkonzentration einerseits aller (unter sich gleichwertig gedachten) Kationen und andererseits ebenso aller Anionen entspricht (einschließlich der Ionen etwa anwesender Neutralsalze), so erhält man Ausdrücke, welche die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten in sehr befriedigender Weise wiedergeben.

Hinsichtlich der elektrolytischen Dissoziation schwacher Elektrolyte ist nachfolgendes zu beachten.

In der neuen Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{CKt \cdot c_{An} \cdot f_a^2}{CKt_{An}} ,$$

in der  $Kt$  das Kation,  $An$  das Anion eines binären Elektrolyten  $Kt An$  bedeutet, ist ein Einfluß der Ionen auf die Aktivität des ungespaltenen Stoffes nicht vorausgesetzt. Streng genommen ist auch bei Nichtelektrolyten ein derartiger Einfluß zu erwarten, und zwar in umgekehrtem Sinne wie bei den Ionen, so daß also  $a = f_a \cdot c > c$  wird. Diese Beziehung ist in dem Sinne zu deuten, daß das Lösungsmittel von den Ionen beansprucht wird (durch Solvation), sie bildet die Grundlage für die „aussalzende“ Wirkung (Löslichkeitsverminderung) von Elektrolyten auf Lösungen von Nichtelektrolyten. Diese Wirkung fällt aber erst bei relativ hohen Elektrolytkonzentrationen ins Gewicht.

Benutzt man nun den Grad ( $\alpha$ ) der Umlagerung des Pseudostoffes in den eigentlichen Elektrolyten, so geht die obige Gleichung über in

$$\frac{\alpha^2 \cdot f_a^2}{1 - \alpha} = K_a \cdot v ,$$

und für sehr große Verdünnungen  $v$ , bei denen  $f_a = 1$  wird, in die Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K_a \cdot v = K_c \cdot v ,$$

worin  $K_c$  die Ionisationskonstante der klassischen Theorie ist.

Allgemein ist jedenfalls  $K_a = K_c \cdot f_a^2$  oder  $K_c = \frac{K_a}{f_a^2} \geq K_a$ , d. h. die nach der klassischen Theorie als Konzentrationsfunktion bestimmte Spaltungskonstante (= Stärke) eines schwachen Elektrolyten nimmt mit sinkendem  $f_a$ , bedingt durch Erhöhung der Ionenkonzentration, zu. Dies ist der Ausdruck der Neutralsalzwirkung auf die Stärke schwacher Elektrolyte, wie sie sich z. B. im „Salzfehler“ der Indikatoren (siehe Seite 1027) ausprägt.

Unklar ist dabei nur, inwiefern sich überhaupt eine solche Erhöhung der Ionenkonzentrationen vom Standpunkte der neuen Theorie aus zu erkennen geben kann, da doch für alle chemischen Wirkungen eigentlich die Aktivitäten und nicht die Konzentrationen in Betracht kommen sollen.

Einfacher liegen die Verhältnisse hinsichtlich der ganz analog zu behandelnden Löslichkeitsbeeinflussung, weil hier die Konzentrationen analytisch bestimmt werden können. Hier nimmt die Gleichgewichtsgleichung die besonders einfache Form an

$$c_{Kt} \cdot c_{An} \cdot f_a^2 = K_a \cdot c_{KtAn} = K' = s_0^2 ,$$

falls es sich um Löslichkeitsgleichgewichte schwerlöslicher starker Elektrolyte handelt und  $s_0$  die Löslichkeit in reinem Wasser ist.

Aus dieser Beziehung ergibt sich einerseits die Erklärung für Abweichungen der beobachteten Löslichkeitswerte von den nach der klassischen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung (siehe S. 1036) berechneten, andererseits eine einfache Deutung der z. T. unverständlich großen Löslichkeitserhöhung durch Zusatz fremdioniger Elektrolyte.

Endlich sei noch kurz darauf hingewiesen, daß für die Potentialbildung von Elektroden nicht die Gesamtaktivität des maßgebenden Ions, sondern nur diejenige des nicht-solvatisierten Anteils in Betracht kommt. Somit spielt in diesem Falle auch die Frage der Ionen-Solvate eine wichtige Rolle.

Im ganzen kann man sagen, daß die neuere Theorie der elektrolytischen Dissoziation doch zu ansehnlichen Leistungen aufzuweisen hat, als daß man achtlos an ihr vorübergehen könnte, wengleich das Vorhandensein einer Reihe von Unstimmigkeiten zwischen Rechnung und Versuch sowie von etwas gewaltsamen Vorstellungen nicht verkannt werden kann.

An der Aufstellung und Durchbildung der neueren Theorie sind vor allem folgende Forscher beteiligt: W. SUTHERLAND (1907), S. R. MILNER (1912), P. HERTZ (1912), N. BJERRUM (1909 und 1916), I. CH. GHOSH (1918), J. N. BRÖNSTED (1919).

Zur weiteren Einführung in das in Rede stehende Gebiet seien die zusammenfassenden Darstellungen von L. EBERT (Jahrb. d. Radioakt. und Elektr. 18, 134 [1921]) und besonders von FR. AUERBACH (Ergebnisse der exakt. Naturwissenschaften, Band I, S. 228 [Springer, Berlin, 1922], empfohlen, von denen die erstere auch eine vollständige Übersicht der umfangreichen einschlägigen Literatur bringt.

**Zu Seite 997 und 998 (Kapitel 452):** Es ist zur Tabelle hinzuzufügen:

	1. Stufe	2. Stufe
Oxalsäure <sup>1538</sup>	5700 · 10 <sup>-5</sup>	6,9 · 10 <sup>-5</sup>
darin zu ändern:		
Weinsäure <sup>1538</sup>	117 · 10 <sup>-5</sup>	2,9 · 10 <sup>-5</sup>
	(statt 97,0 · 10 <sup>-5</sup> )	(statt 5,9 · 10 <sup>-5</sup> )

<sup>1538</sup> C. DRUCKER, Ztschr. f. physik. Chem. 96, 398; 416; 426 (1920).

Schwefelsäure <sup>1538</sup>	0,21 (statt 0,45)	0,017 (statt 0,015)	
	hinzuzufügen:		3. Stufe
Phosphorsäure <sup>1539</sup>	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$

**Zu Seite 1034** (Kapitel 463): Die im 11. und 12. Buche (Seite 1303; 1415) besprochene Ionengitter-Theorie der heteropolaren festen Stoffe paßt allerdings nicht mehr zu der im Kapitel 463 als Grundlage benutzten Auffassung, daß die Gegenwart der Krystallphase die Konzentration des ungespaltenen Anteils in der Lösung konstant hält; andererseits erlaubt auch die neuere Theorie der Elektrolyte die Annahme einer gewissen, wenn auch nur sehr geringen Konzentration an ungespaltenem Stoff in Lösungen starker Elektrolyte. Der hier vorhandene Widerspruch gegen die frühere Herleitung des Löslichkeitsproduktes läßt sich aber in folgender Weise lösen.

Wenn auch die Ionen im Krystall als selbständige Gitterelemente auftreten, so können sie doch wegen des hohen Wertes der Gitterpotentiale (siehe Seite 1416) nicht einzeln in die Lösung übertreten, sondern passieren die Phasengrenze immer nur paarweise. Das kommt aber phasentheoretisch auf dasselbe hinaus, als wenn ungespaltene Molekeln in Betracht kämen. Zudem liegt ja der Unterschied zwischen Paaren freier Ionen und Molekeln ungespaltener Verbindung lediglich in der gegenseitigen Entfernung der Partner begründet; wenn diese aber beim Lösungsvorgange nicht zu einer völligen Trennung führt, so haben wir damit eben doch einen Vorgang, den man als Übertritt von ungespaltenem Elektrolyten in die Lösung bezeichnen kann. Darum bleiben die auf das Löslichkeitsprodukt bezüglichen Überlegungen in Geltung.

**Zu Seite 1049** (Kapitel 467): Die Kenntnis der Beziehungen zwischen dem Zustande gelöster Stoffe und ihren Eigenschaften sowie den Eigenschaften des Lösungsmittels hat weitere Fortschritte gemacht.<sup>1540</sup> Die im Kapitel 467 wiedergegebenen Regeln wurden an einem umfangreicheren Material geprüft und bestätigt; außerdem wurden neue Gesetzmäßigkeiten gefunden, von denen die folgenden erwähnenswert sind:

1. Ist  $M$  das Molekulargewicht eines binären Elektrolyten,  $\Lambda_{\infty}$  das molare Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung und  $\eta_{\infty}$  die innere Reibung des reinen Lösungsmittels, so gilt die Beziehung

$$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \cdot \sqrt{M} = \text{const.} \approx 11,15$$

für nichtassoziierte Elektrolyte, analog der für die Diffusion von Nichtelektrolyten aufgefundenen Beziehung

$$K \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = \text{const.} \quad (K = \text{Diffusionskonstante}).$$

Hieraus kann man  $M$ , das wahre Molekulargewicht des gelösten Elektrolyten, und mithin die Zahl von Lösungsmittelmolekeln bestimmen, die ein solvatisiertes Ion mit sich führt. Die Ergebnisse fügen sich den nach einigen anderen Verfahren bestimmten Solvationswerten ein.

2. Die Anwendung auf Salzschnmelzen führt zu Leitfähigkeiten, die auch bei der Annahme von  $\gamma \approx 1$  zwar von der gleichen Größenordnung

<sup>1538</sup> Siehe die Fußnote auf der vorhergehenden Seite.

<sup>1539</sup> Siehe Seite 1014, Fußnote 996.

<sup>1540</sup> Siehe hierzu folgende Arbeiten: P. WALDEN, *Ztschr. f. physik. Chem.* 94, 263; 295; 374 (1920); *Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem.* 113, 85; 113; 125 (1920); 115, 49 (1921); *Ztschr. f. Elektrochem.* 26, 60; 65; 72 (1920); 27, 34 (1921); *Kolloidztschr.* 27, 97 (1920); G. VON HEVESY, *Ztschr. f. Elektrochem.* 27, 21 (1921); A. J. RABINOWITSCH, *Ztschr. f. physik. Chem.* 99, 338; 417, 434 (1921).

sind wie die experimentell gefundenen, aber doch wesentlich tiefer liegen und daher die Vermutung nahe legen, daß die Ionisation in Schmelzen nach einem verwickelteren Schema erfolgt.

Andrerseits läßt sich das Gebiet der geschmolzenen Salze in geeigneten Fällen kontinuierlich an das der Salzlösungen anschließen. Die Eigenschaftskurven zeigen dabei vollkommene Stetigkeit.

In diesem Zusammenhange ist auch die Frage nach der Bevorzugung solcher Ionen, die auch dem Lösungsmittel eigen sind (also z. B. H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> in wässrigen Lösungen), hinsichtlich ihrer Beweglichkeit — auf Grund eines GROTHUSS-Schemas bei der Ionenwanderung — behandelt worden. Die bisher bekannt gewordenen Ergebnisse sprechen gegen die Annahme derartiger Kettenreaktionen.

3. Die schon früher gefundene Beziehung

$$D \cdot \sqrt[3]{v} = \text{const. für } \gamma = \text{const.},$$

worin D die Dielektrizitätskonstante irgendeines Lösungsmittels, v die molare Verdünnung und  $\gamma$  der Spaltungsgrad eines und desselben Elektrolyten ist, folgt in der Form

$$D \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{c}} = \text{const. oder } \frac{D}{\sqrt[3]{c}} = \text{const. oder } \frac{1}{D} \cdot \sqrt[3]{c} = \text{const.}$$

ohne weiteres aus der neueren Theorie der Elektrolyte auf Grund der Gleichung

$$\ln(\gamma) = - \frac{K}{D \cdot T} \cdot \sqrt[3]{c} \quad .$$

4. Für die Sättigungskonzentrationen (Löslichkeiten)  $c_1$  und  $c_2$  des gleichen binären Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln mit den Dielektrizitätskonstanten  $D_1$  und  $D_2$  gilt

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{D_1^3}{D_2^3} \quad .$$

5. Annähernd (in Wasser) gleich starke, typische binäre Elektrolyte zeigen in beliebigen Lösungsmitteln Spaltungsgrade ( $\gamma$ ), die mit der Konzentration ( $c$ ) und der Dielektrizitätskonstante ( $D$ ) des Lösungsmittels durch die Beziehung verknüpft sind

$$1 - \gamma \approx \frac{41,5}{D} \cdot \sqrt[3]{c} \quad .$$

6. Die Dissoziationskonstante  $K_0$  der klassischen Theorie, also der Ausdruck  $K_0 = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma) \cdot v}$  bei binären Elektrolyten, ist bei typischen starken, binären Elektrolyten eine Funktion von  $v$  bzw.  $c = \frac{1}{v}$  und von  $D$  und gehorcht (bei 25°) der Gleichung

$$K_0 = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot D^2 \cdot \sqrt[3]{c} \quad .$$

7. Der Grenzwert des molaren Leitvermögens,  $\Lambda_\infty^{1541}$ , hängt mit der molaren Verdünnung  $v$ , dem molaren Leitvermögen  $\Lambda_v$ , der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels  $\eta_\infty$  (in absoluten Einheiten) und

<sup>1541</sup> Bezüglich seiner Berechnung für wässrige Lösungen vgl. R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Chem. 108, 81; 191 (1919); Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit (Vofß, Leipzig, 1922).

der Dielektrizitätskonstante (D) des Lösungsmittels zusammen gemäß der Beziehung

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_v + \frac{51,4}{D \cdot \eta_{\infty} \cdot v^{0,45}} ,$$

die wiederum nur für starke binäre Elektrolyte gilt.

8. Vermittels der Formel von A. EINSTEIN

$$U = \frac{K}{N \cdot 6 \pi \eta \cdot \rho}$$

für den Zusammenhang zwischen der absoluten Geschwindigkeit (U) eines in einer Flüssigkeit suspendierten Massenteilchens, der auf dieses Teilchen wirkenden Kraft (K), dem Teilchenradius ( $\rho$ ), der inneren Reibung der Flüssigkeit ( $\eta$ ) und der AVOGADROSCHEN Zahl (N) kann man die Ionenbeweglichkeit u bzw. v (in Leitfähigkeitsmaß) zur Berechnung des Ionenradius benutzen. Es ergibt sich

$$\rho = \text{etwa } \frac{8 \cdot 10^{-9}}{u \cdot \eta} .$$

Aus den Ergebnissen derartiger Berechnungen ist zu schließen, daß elementare und einfach gebaute zusammengesetzte anorganische Ionen größtenteils in Wasser wenig, in nichtwässrigen Lösungsmitteln aber weit stärker solvatisiert sind, während organische Ionen komplizierteren Baues in beiden Arten von Lösungsmitteln etwa gleiche, und zwar nur geringe Solvation zeigen.

9. Unverkennbare Zusammenhänge bestehen auch zwischen den Lösungsmitelegenschaften und der Fähigkeit der Lösungsmittel

- a) Elektrolyte zu assoziieren und
- b) salzartige Verbindungen in ihre Komponenten zu zerlegen, zu solvolysieren.

Beide Erscheinungen werden durch Messung der molaren Konzentration, d. h. durch Ermittlung des Abnormitätsfaktors  $i$ , verfolgt. Es gilt

- a) wenn der Bruchteil  $\alpha$  eines gelösten Elektrolyten gemäß der Gleichung



polymerisiert ist, die Beziehung

$$i = (1 - \alpha) + \frac{\alpha}{n} = 1 - \alpha \cdot \frac{n-1}{n}$$

$$\text{und für } n=2 : i = 1 - \frac{\alpha}{2} ,$$

$$\text{mithin } \alpha = (1 - i) \frac{n}{n-1} ; \text{ bzw. } \alpha = 2(1 - i).$$

Für derartige Fälle wurde gefunden, daß der „Polymeriegrad“ (Assoziationsgrad)  $x = \frac{1}{i}$  der Gleichung gehorcht

$$x \approx \frac{36}{D} \cdot \sqrt[3]{c} .$$

Da  $x$  augenscheinlich um so größer ist, je kleiner  $i$ , je mehr also von dem Elektrolyten assoziiert ist, so ergibt sich die assoziierende

Kraft des Lösungsmittels als umgekehrt proportional seiner Dielektrizitätskonstante und proportional der „linearen Konzentration“ des Elektrolyten.

Die Analogie dieser Beziehungen zu den für die elektrolytische Dissoziation geltenden läßt sich in folgender Weise darstellen. Wir fassen das Polymerisationsgleichgewicht als Spaltungsgleichgewicht des polymeren Stoffes auf und setzen zu diesem Zwecke  $1 - \alpha = \beta$  und  $\alpha = 1 - \beta$ , ferner

$$i = \frac{c_{\text{gef.}}}{c_{\text{monomer}}} \quad \text{und} \quad i' = \frac{c_{\text{gef.}}}{c_{\text{polymer}}}$$

$$\text{oder, da } c_{\text{polymer}} = \frac{1}{n} \cdot c_{\text{monomer}} \text{ ist,}$$

$$i' = n \cdot i$$

und erhalten somit

$$i' = n\beta + (1 - \beta) = 1 + (n - 1)\beta;$$

$$x = \frac{1}{i} = \frac{n}{i'} = \frac{n}{1 + (n - 1)\beta} = \frac{n}{1 - \beta + n\beta}$$

Für binäre Elektrolyte kann man

$$x = \frac{2}{1 + \beta} \approx 2(1 - \beta)$$

schreiben, wenn  $\beta$  nicht zu groß ist, und erhält dann die Gleichung

$$1 - \beta \approx \frac{x}{2} \approx \frac{18}{D} \cdot \sqrt[3]{c} \quad ,$$

deren Vergleichung mit der oben unter 5 gegebenen Beziehung

$$1 - \gamma \approx \frac{41,5}{D} \cdot \sqrt[3]{c}$$

deutlich die Analogie zwischen der elektrolytischen Spaltung und der rein chemischen Dissoziation erkennen läßt.

- b) Die Solvolyse ist in gewissem Sinne ein Analogon der Hydrolyse und besteht in der Spaltung von Salzen in ihren sauren und ihren basischen Bestandteil. Allerdings ist hier insofern ein Unterschied von der Hydrolyse in wässriger Lösung vorhanden, als bei der Solvolyse nicht die freie Base selbst, sondern deren Anhydrid (Amin u. dgl.) neben der freien Säure entsteht. Man spricht daher wohl auch besser von „Salzspaltung“, um diese grundlegende Verschiedenheit zu kennzeichnen.<sup>1541a</sup> Solvolytische Erscheinungen sind außerordentlich verbreitet. Ihr Umfang ist im Einzelfalle von der Natur der Salzkomponenten und von der Art des Lösungsmittels abhängig. Zahlenmäßige Beziehungen allgemeiner Art lassen sich vorläufig noch nicht angeben.

**Zu Seite 1071 (Kapitel 472):** Was hier über die Unbrauchbarkeit von Stoffen mit mangelnder Neigung zur Ionenbildung für den Aufbau galvanischer Ketten gesagt ist, bedarf einer Einschränkung. Es genügt nämlich in der Tat, wenn einer der Ausgangsstoffe einer chemischen Reaktion

<sup>1541a</sup> Vgl. A. THIEL, Ztschr. f. Elektrochem. 25, 214 (1919).

Ionenbildner ist, um auf eine solche Reaktion ein galvanisches Element zu gründen. Man erhält dann den neuartigen Typus der „halb-elektrochemischen“ Ketten, wie er z. B. in Gestalt einer Kohleelektrode in Alkalilauge und einer Platinelektrode in Hypochloritlösung verwirklicht ist.<sup>1542</sup>

Der Kohlenstoff spielt hier die Rolle eines rein chemisch wirkenden Depolarisators. Diese Auffassung gibt eine wesentlich größere Bewegungsfreiheit in der allgemeinen Bewertung von Depolarisationsvorgängen als Grundlagen galvanischer Prozesse neben eigentlichen Ladungsübertragungen.

**Zu Seite 1081** (Kapitel 475): Es ist als letzte Gruppe hinzuzufügen  
VI. Halb-elektrochemische Ketten.

**Zu Seite 1116, Mitte** (Kapitel 481): Die Konzentration des Hydroxylions wird durch die Gegenwart von Ammoniumion in hoher Konzentration niedrig gehalten, so daß es nicht zur Ausscheidung von Zinkhydroxyd kommt. Erst wenn das Ammoniumchlorid größtenteils verbraucht ist, fällt  $Zn(OH)_2$  (oder wohl ein basisches Chlorid) aus.

**Zu Seite 1123** (Kapitel 482), vorletzter Absatz: Neuere Untersuchungen haben allerdings gezeigt, daß die Ferroferricyan-Kette gegen Änderungen der Säurestufe empfindlich ist; als Ursache wurde die Schwäche der dritten und namentlich der vierten Stufe der Ferrocyanwasserstoffsäure ( $K_4 = 5 \cdot 10^{-4}$ ) erkannt. [J. M. KOLTHOFF, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 110, 143 (1920).]

**Zu Seite 1128** (Kapitel 482): Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Silber erfolgt nur dann, wenn der entstandene Wasserstoff durch Sauerstoff (z. B. bei Luftzutritt) depolarisiert wird. Auch die bekannte „Heparprobe“ der analytischen Chemie bleibt, falls nicht Polysulfide zugegen sind, bei Abwesenheit von Sauerstoff aus. [F. L. HAHN, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 99, 118 (1917).]

**Zu Seite 1138** (Kapitel 484): Auch wirkliche „Brennstoffelemente“ mit atmosphärischem Sauerstoff als Oxydationsmittel lassen sich bei höherer Temperatur konstruieren [E. BAUR und Mitarbeiter, Ztschr. f. Elektrochemie 18, 1002 (1912); 22, 409 (1916); W. D. TREADWELL, ebenda 22, 414 (1916)]. Ihre praktische Bedeutung ist vorläufig noch nicht sehr hoch anzuschlagen. Bei Zimmertemperatur ist der molekulare Sauerstoff für derartige Zwecke zu reaktionsträge; dagegen eignen sich gewisse Oxydationsmittel, die gewissermaßen Sauerstoff in verdichteter, aktiver Form vertreten, für den Aufbau von Elementen, deren Energie der Oxydation des Kohlenstoffs entstammt (siehe den Nachtrag zu Seite 1071).

**Zu Seite 1139 und 1140** (Kapitel 485): In der Reaktionsgleichung des Bleiakкумуляtors ist auf der rechten Seite noch die Wärmetönung mit + 88800 cal hinzuzufügen. Bei Fußnote 1106 ist anzugeben, daß dieser Reaktionswärme eine EK von 1,90 Volt entspricht, während 1,89 bis 1,90 Volt gemessen wurden.

**Zu Seite 1163 und 1164** (Kapitel 494): Die Untersuchungen von TH. (nicht C. J. D.) FRHRN. VON GROTHUSS sind in Gilb. Ann. 61, 50 (1819) veröffentlicht, die Arbeit von R. CLAUSIUS in Pogg. Ann. 101, 345 (1857).

<sup>1542</sup> K. A. HOFMANN und K. RITTER, Berichte 47, 2233 (1914); A. THIEL, Ztschr. f. Elektrochem. 21, 325 (1915).